

Erzeugung und Folgechemie von Bicyclo[2.1.1]hex-1-ylhalogen- und Bicyclo[2.2.1]hept-1-ylhalogencarbenen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Sascha Dorok

geboren am 5. April 1976

in Dresden

Präsident der Humboldt-Universität

Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. M. Linscheid

Gutachter: 1. Prof. Dr. G. Szeimies (HU Berlin)
 2. Priv.-Doz. Dr. P. Wessig (HU Berlin)
 3. Prof. Dr. A.-D. Schlüter (FU Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Oktober 2003

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof.Dr.G.Szeimies in der Zeit vom 1.Oktober 1999 bis 12.März 2003 am Institut für Organische und Bioorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Herrn Prof. Dr. G. Szeimies danke ich für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für den mir stets gewährten Freiraum und die entgegengebrachte Geduld bei Anfertigung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

meine Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis für viele hilfreiche Diskussionen und ein angenehmes Arbeitsklima,

Herrn Dr. Pablo Wessig für seine Geduld und die stete Bereitschaft zur Diskussion, Frau Silke Hinze, für ihre experimentelle Unterstützung, Frau Petra Neubauer und Herrn Dr. Burkhard Ziemer für die Anfertigung zahlreicher Röntgen-strukturanalysen, allen namentlich nicht genannten Mitarbeiter der analytischen Abteilung des Instituts für Chemie für die Anfertigung einer Vielzahl von NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen, Herrn Dr. Hans-Georg Weinig für die wertvollen Ratschläge beim Erstellen dieser Schrift, Frau Dr. Dominique Freckmann und Frau M. A. Susanne Wind für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. Gregor Schnakenburg für die Einarbeitung in die Problematik der DFT-Rechnungen, meinen Forschungspraktikanten Holger Rohde, Gregor Schnakenburg, Clemens Glombitza, Thomas Nadulski und Tom Grossmann, sowie meinen Eltern und meinen Großeltern, die mir das alles ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Sascha Dorok, daß ich diese Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Sascha Dorok

I	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
II	ALLGEMEINER TEIL	9
II.1	Einführung.....	9
II.2	Brückenkopfsubstituierte Bicyclo[2.1.1]hexane	11
II.2.1	Bekannte Synthesen	11
II.2.2	Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58	14
II.2.2.1	Darstellung von Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 59	14
II.2.2.2	Reproduktion der Ergebnisse von <i>Warner</i>	15
II.2.2.3	Versuche zur Verbesserung der Darstellung brückenkopfsubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane	19
II.2.2.3.1	Vorüberlegungen.....	19
II.2.2.3.2	Zweistufige Synthesen	21
II.2.2.3.3	Eintopf-Verfahren	24
II.2.3	Versuche zur Darstellung einfach substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane	28
II.3	Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan 90 als geeigneter Vorläufer carbenoider Umlagerungen.....	30
II.4	Erzeugung und Folgereaktion von 4-Brom-1-(dibrommethylnatrium)-bicyclo[2.1.1]hexan 104	34
II.4.1	Einführung	34
II.4.2	Theoretische Vorbetrachtungen	36
II.4.3	Erzeugung und Folgechemie von 2,4-Dibrombicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en 106	38
II.5	Erzeugung und Folgechemie Bicyclo[2.1.1]hexyl-substituierter Tosylhydrazone	41
II.5.1	Vorbetrachtungen	41
II.5.2	Synthese von N'-1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 130	44
II.5.3	Pyrolyse von 131	45
II.5.4	Synthese von N'-1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 131	46
II.5.5	Pyrolyse von 130	48
II.5.6	Theoretische Analyse der Umlagerungskaskade des Bicyclo[2.1.1]hexyl-(phenyl)carbens 151	51
II.5.7	Diskussion der Strukturen	56
II.5.7.1	Strukturen der Primär-Carbene 151S und 151T	56
II.5.7.2	Strukturen der Übergangszustände TS152S und TS152T	57
II.5.7.3	Strukturen der Bicyclo[2.2.1]hept-1(2)-ene 153S und 153T	58
II.5.7.4	Weitere Strukturen der Umlagerung zum Nortricyclan 157	60

II.6	Darstellung von 1,4-disubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen	63
II.6.1	Synthese von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 80	63
II.6.2	Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan 165	64
II.6.3	Metallierung und Folgereaktion von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan 165	67
II.6.3.1	Einführung	67
II.6.3.2	Metallierung und Folgechemie von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan 165	71
III	EXPERIMENTELLER TEIL	81
III.1	Allgemeines	81
III.1.1	Physikalische Meßgeräte	81
III.1.1.1	Kernresonanzspektrometer	81
III.1.1.2	Infrarotspektrometer	81
III.1.1.3	Massenspektrometer	81
III.1.1.4	Elementaranalysen	81
III.1.1.5	Röntgenstrukturanalysen	81
III.1.1.6	Schmelzpunkte	81
III.1.2	Chromatographische Methoden	82
III.1.2.1	Dünnschichtchromatographie (DC)	82
III.1.2.2	Präparative Dickschichtchromatographie (PSC)	82
III.1.2.3	Säulenchromatographie (SC)	82
III.1.3	Lösungsmittel und Arbeitsweise	82
III.1.4	Herkunft und Synthese der Ausgangsverbindungen	82
III.2	Darstellung von Cyclopentan-1,3 dicarbonsäuredimethylester 59	83
III.2.1	Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 70	83
III.2.2	Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 59	83
III.3	Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58	83
III.3.1	Versuch einer Darstellung von 58 nach Warner - Isolierung des 1,3-Bis(iodmethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylesters 72	83
III.3.2	Kontrollexperiment zur Bildung von 72	84
III.3.3	Versuche zur Verbesserung der Darstellung von 58	85
III.3.3.1	Zweistufige Synthesen	85
III.3.3.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 1-halogenmethylsubstituierter Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a-c in Gegenwart von HMPT	85
III.3.3.1.1.1	1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	85
III.3.3.1.1.2	1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	86
III.3.3.1.1.3	1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	86
III.3.3.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 1-halogenmethylsubstituierter Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a-c ohne HMPT	86

III.3.3.1.2.1	1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	87
III.3.3.1.2.2	1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	87
III.3.3.1.2.3	1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	87
III.3.3.1.3	Cyclisierungsversuche zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58 allgemeine Arbeitsvorschrift in Gegenwart von HMPT.....	87
III.3.3.1.3.1	Aus 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	88
III.3.3.1.3.2	Aus 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	88
III.3.3.1.3.3	Aus 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	88
III.3.3.1.4	Cyclisierungsversuche zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58 allgemeine Arbeitsvorschrift ohne HMPT.....	88
III.3.3.1.4.1	Aus 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	88
III.3.3.1.4.2	Aus 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	88
III.3.3.1.4.3	Aus 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	89
III.3.3.2	Eintopf-Verfahren.....	89
III.3.3.2.1	Ohne Cosolvens - Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	89
III.3.3.2.1.1	Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.....	89
III.3.3.2.1.2	Mit <i>t</i> -Butylmethylether als Lösungsmittel.....	89
III.3.3.2.1.3	Mit Diethylether als Lösungsmittel.....	89
III.3.3.2.2	Mit Hexamethylphosphorsäuretriamid als Cosolvens Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	90
III.3.3.2.2.1	Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.....	90
III.3.3.2.2.2	Mit <i>t</i> -Butylmethylether als Lösungsmittel.....	90
III.3.3.2.2.3	Mit Diethylether als Lösungsmittel.....	91
III.3.3.2.3	Mit Dimethylpropylidenharnstoff als Cosolvens – Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	91
III.3.3.2.3.1	Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.....	91
III.3.3.2.3.2	Mit Methyl- <i>tert</i> -butylether als Lösungsmittel.....	91
III.3.3.2.3.3	Mit Diethylether als Lösungsmittel.....	92
III.3.3.2.4	Darstellung von 58 in Abhängigkeit von der verwendeten Menge HMPT Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	92
III.3.3.2.4.1	4.0 Equiv.....	92
III.3.3.2.4.2	8.0 Equiv.....	92
III.3.3.2.5	Darstellung von 58 in Abhängigkeit von der Temp. bei der Zugabe des Reagenz Diiodmethan - Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	92
III.3.3.2.5.1	Zwischen -25 und 0°C.....	93
III.3.3.2.5.2	Bei Raumtemperatur.....	93
III.3.3.2.6	Darstellung von 58 in Abhängigkeit von der verwendeten Menge Substrat Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	93
III.3.3.2.7	Bei langsamer Zugabe des Alkylierungsreagenzes.....	94
III.4	Versuch einer Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethyl-ester 68.....	94
III.4.1	Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuremonomethylester 86	94
III.4.2	3-(Hydroxymethyl)cyclopentan-1-carbonsäuremethyl-ester 88	95

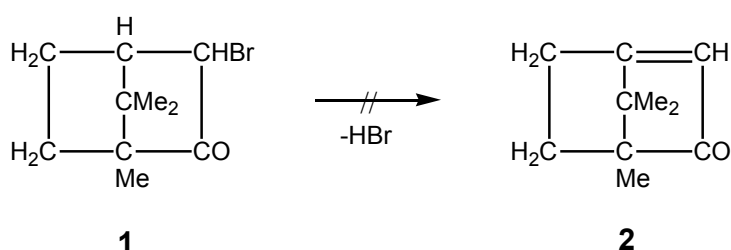
III.4.3	3-(Iodmethyl)cyclopentan-1-carbonsäuremethylester 66	96
III.4.4	Versuch einer Cyclisierung zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylester 68	96
III.5	Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan 90 sowie weiterer	
	1,4-disubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane	97
III.5.1	Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester 93	97
III.5.2	1-Methyl-4-(2-thio-1,2-dihydro-1-pyridinyl)bicyclo[2.1.1]hexan- 1,4-dicarboxylat 94	97
III.5.3	4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylester 92	98
III.5.4	(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methanol 95	98
III.5.5	4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbaldehyd 91	99
III.5.5.1	Oxidation mit Dess-Martin-Periodinan	99
III.5.5.2	Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat	99
III.5.6	1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan 90	99
III.6	Erzeugung und Folgechemie von 2,4-Dibrombicyclo[2.2.1]hept-1-en 106.....	100
III.7	Darstellung und Folgechemie 4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl-substituierter	
	Tosylhydrazone	101
III.7.1	Darstellung von N'1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 130	101
III.7.2	Darstellung von N'1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]- 4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 131	102
III.7.2.1	4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäure 142	102
III.7.2.2	(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)phenylmethanon 140 aus 142	103
III.7.2.3	(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)phenylmethanon 140 aus 92	103
III.7.2.4	N'1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 131	104
III.7.3	Gasphasenpyrolysen der Tosylhydrazone 130 und 131	104
III.7.3.1	allgemeine Arbeitsvorschrift für die Gashasenpyrolysen	104
III.7.3.2	Pyrolyse von N'1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 130	104
III.7.3.3	Pyrolyse von N'1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]- 4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid 131	105
III.8	Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 80	105
III.8.1	Unter Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid	105
III.8.2	Unter Verwendung von N,N-Dimethylpropylidenharnstoff	106
III.9	Darstellung von von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan 165 sowie weitere	
	1,4-disubstituierter Bicyclo[2.2.1]heptane	106
III.9.1	Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester 161	106
III.9.2	4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester 162	107
III.9.2.1	Hunsdiecker-Reaktion	107

III.9.2.2	Barton-II-Reaktion	107
III.9.2.2.1	1-Methyl-4-(2-thioxo-1,2-dihydro-1-pyridinyl)bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-di-carboxylat	107
III.9.2.2.2	4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester 162	108
III.9.3	(4-Brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methanol 163	108
III.9.4	4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd 164	109
III.9.4.1	Oxidation nach Swern	109
III.9.4.2	Oxidation nach Dess-Martin	109
III.9.4.3	Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat	110
III.9.4.4	Oxidation mit polymergebundenem Pyridiniumchlorochromat	110
III.9.5	1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan 165	110
III.10	Erzeugung und Folgechemie von 4-Brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl-brom-carben 176 ...	111
III.10.1	In Gegenwart von Diphenylbenzo[c]furan als Diels-Alder-Abfänger	111
III.10.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift in Diethylether	111
III.10.1.2	Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base	112
III.10.1.3	Mit Kaliumhexamethyldisilazid als Base	112
III.10.1.4	Mit Lithiumisopropylamid als Base	112
III.10.2	In Gegenwart von Dimethylfuran als Diels-Alder-Abfänger	112
III.10.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift in Diethylether als Lösungsmittel	112
III.10.2.2	Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base	113
III.10.2.3	Mit Kaliumhexamethyldisilazid als Base	113
III.10.2.4	Mit Lithiumdiisopropylamid als Base	113
III.10.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift in Dimethylfuran als Lösungsmittel und Diels-Alder Abfänger	113
III.10.3.1	Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base	113
III.10.3.2	Mit Lithiumdiisopropylamid als Base	114
III.10.4	Weitere Versuche ohne Diels-Alder-Abfänger	114
III.10.4.1	In Tetrahydrofuran mit NaHMDS als Base	114
III.10.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift bei Verwendung von LDA als Base	115
III.10.4.3	In Diethylether	115
III.10.4.4	In <i>t</i> -Butylmethylether	115
III.10.4.5	In N,N-Dimethylpropylidenharnstoff	115
III.10.4.6	Mit <i>n</i> -Butyllithium in Pentan	116
III.10.4.7	Mit <i>n</i> -Butyllithium im Gemisch Tetrahydrofuran/Pentan 1:5	116
III.10.4.8	Mit 5.0 Equiv.n Natriumhexamethyldisilazid als Base– unter Aufarbeitung mit Trimethylsilylchlorid	116
III.10.4.9	Kontrollexperiment zur Bildung von 189	117
IV	ZUSAMMENFASSUNG	118

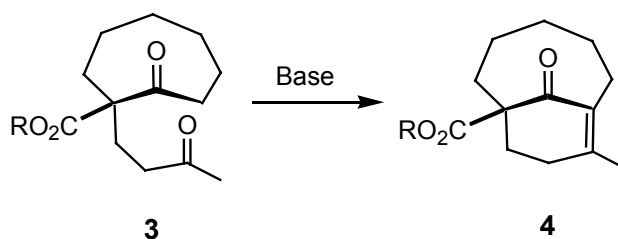
V	ANHANG.....	122
V.1	Röntgenstrukturdaten.....	122
V.1.1	Röntgenstrukturdaten von 72	122
V.1.2	Röntgenstrukturdaten von 90	126
V.1.3	Röntgenstrukturdaten von 108a	130
V.1.4	Röntgenstrukturdaten von 108b	138
V.1.5	Röntgenstrukturdaten von 149	146
V.1.6	Röntgenstrukturdaten von 165	152
V.1.7	Röntgenstrukturdaten von 179a	156
V.2	Daten der DFT-Rechnungen	162
V.2.1	Bicyclo[2.1.1]hex-1-ylphenylcarben Singulett 151S	162
V.2.2	Übergangszustand TS152S	163
V.2.3	2-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en Singulett 153S	164
V.2.4	Übergangszustand TS154S	165
V.2.5	1-Phenylbicyclo[2.2.1]heptyliden 155S	166
V.2.6	Übergangszustand TS156S	167
V.2.7	1-Phenyltricyclan 157	168
V.2.8	Bicyclo[2.1.1]hex-1-ylphenylcarben Triplett 151T	169
V.2.9	Übergangszustand TS152T	170
V.2.10	2-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en Triplett 153T	171
VI	LITERATURVERZEICHNIS	172

I Einleitung und Aufgabenstellung

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts postulierte *J. Bredt* die Nichtexistenz bicyclischer Moleküle mit von den Brückenköpfen ausgehenden endocyclischen Doppelbindungen^[1,2]. *Bredt* stützte sich damals auf experimentelle Versuche zur Dehydrohalogenierung von Molekülen der Camphan- und Pinan-Reihe. Es gelang ihm nicht, das Brückenkopf-Olefin **2** durch Eliminierung von Bromwasserstoff aus Bromcampher **1** herzustellen. Aus diesen experimentellen Mißerfolgen zog *Bredt* die allgemeingültige Schlußfolgerung, Brückenkopf-Olefine seien nicht existent. Diese Einschätzung teilte die wissenschaftliche Welt gut ein halbes Jahrhundert. In den fünfziger Jahren kamen allerdings Zweifel an dem sehr allgemein formuliertem Verbot für Brückenkopf-Olefine auf.

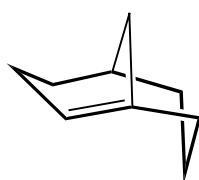
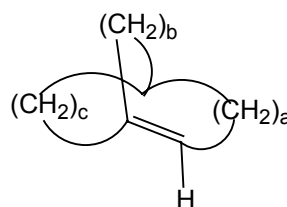


Schon im Jahre 1950 konnte *Prelog* zeigen, daß sich Diketon **3** nach Basenbehandlung in das bicyclische Michael-System **4** überführen ließ, einer isolierbaren Verbindung, die nach *Bredts* Regel nicht stabil sein sollte.^[3]

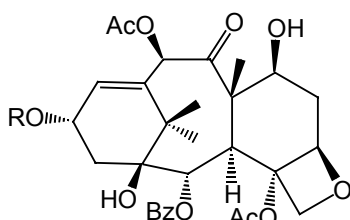
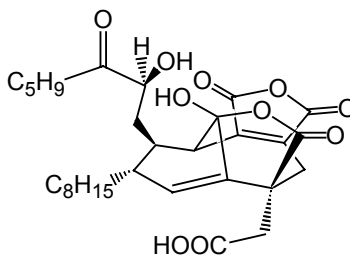
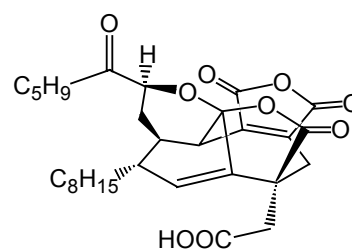


Man erkannte immer mehr die strukturellen Sachverhalte, die diese von *Bredt* empirisch aufgestellte Regel begründeten, aber auch, daß ein Verbot von Brückenkopf-Doppelbindungen nicht allgemein gültig sein kann. Sind die Brücken des bicyclischen Systems groß genug, d. h. ermöglichen sie der Doppelbindung eine koplanare Lage, sollten diese Brückenkopf-Olefine existieren und auch eine Isolierung dieser Verbindungen sollte nicht ausgeschlossen sein. Den konzeptionellen Durchbruch erzielte *Wiseman* im Jahre 1967.^[4] Unabhängig von *Marshall*^[5] berichtete er über die Darstellung eines Bicyclo[3.3.1]oct-1-ens **5**, eines stabilen, wenn auch reaktiven Brückenkopf-Olefins. Parallel dazu gelang ihm die Formulierung eines generell verallgemeinerbaren Konzeptes. Grundaussage dieses Prinzips ist der Vergleich der Brückenkopf-Olefine mit ihren korrespondierenden cyclischen *trans*-

Olefinen. Bei Betrachtung eines allgemeinen Brückenkopf-Olefins vom Typ **6** wird deutlich, daß die Doppelbindung in zwei der drei Ringe endocyclisch, in einem exocyclisch eingebunden ist. Die logische Konsequenz für die endocyclischen Doppelbindung ist, daß sie in einem Ring cisoid, im anderen transoid konfiguriert sein muß, d.h. das Brückenkopf-Olefin besteht formal aus einem *cis*- und einem *trans*-Cycloolefin zusammen. Für gewöhnlich entspricht der größere Ring der transoiden Ausrichtung der Doppelbindung. Aufgrund dieser Betrachtung lassen sich die Spannungsenergien von Brückenkopf-Olefinen in etwa mit denen der entsprechenden *trans*-Cycloalkene vergleichen. Nach *Wiseman* sollten Brückenkopf-Olefine stabil und isolierbar sein, wenn ihr *trans*-konfigurierter Ring die Größe von acht Kohlenstoffatomen nicht unterschreitet, wie er auch mit der Synthese von Verbindung **5** zeigen konnte. Die Darstellung kleinere bicyclischer Olefine sollte sich allerdings schwierig gestalten. Analog zu den *trans*-Cycloalkenen sollten sich diese als instabil erweisen, was ihre Isolierung erschweren würde und sie überhaupt nur als reaktive Zwischenstufen nachweisbar macht.

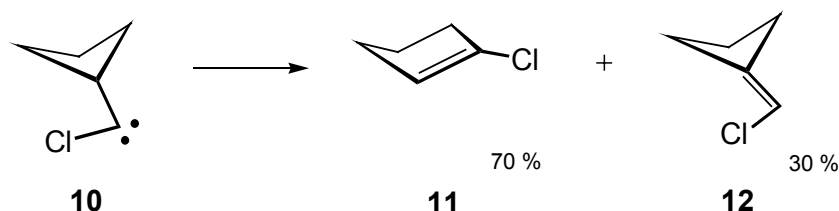
**5****6**

Aber auch die fortschreitende Isolierung, Charakterisierung und Synthese von Naturstoffen zeigte, daß eine Relativierung der 1924 von *Bredt* aufgestellten Regel notwendig war. Bereits in den sechziger Jahren begann man, die Klasse der Taxole **7** zu erschließen^[6], hochwirksame anti-Tumor-Wirkstoffe, die pro forma Derivate des Bicyclo[5.3.1]undec-1(10)-ens darstellen, nach dem Bredtschen Postulat nicht existierende Verbindungen.

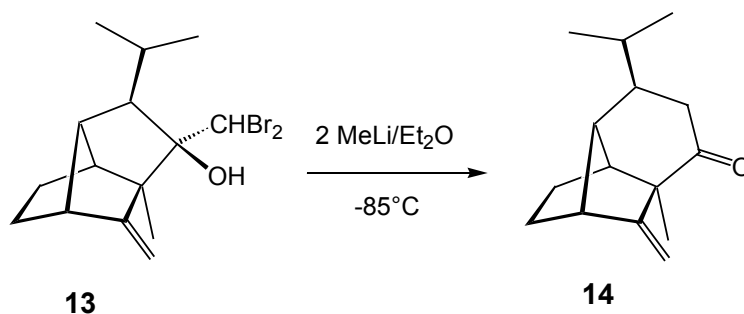
**7****8****9**

Auch die erst vor kurzem von *Nicolaou* und *Fukayama* synthetisierten CP-Verbindungen (–)-CP-225,917 **8** und (–)-CP-263,114 **9**, hochwirksame Inhibitoren der Ras-Farnesyl-Transferase und

Squalen-Synthase, zeigen die Strukturmerkmale der von *Bredt* verbotenen Olefine. Die Reihe der biologisch wirksamen Substanzen mit diesem Charakteristikum ist lang und eine umfassende Erörterung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen^[7,8]. Jedoch haben alle diese Verbindungen ein gemeinsames Charakteristikum: Ihr Grundgerüst bildet ein Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en und damit folgen sie uneingeschränkt dem Konzept von *Wiseman*. Die Möglichkeiten, Brückenkopf-Olefine zu erzeugen, sind sehr vielfältig.^[9] Neben der β -Eliminierung ist hier besonders die Carben-Olefin-Umlagerung hervorzuheben. Schon seit Ende der siebziger Jahre ist bekannt, daß 1,2-Alkylverschiebungen in deutliche Konkurrenz zu Wasserstoff-Verschiebungen treten können, wenn die Folge dieser 1,2-Alkylverschiebung die Erweiterung eines cyclischen Gerüsts unter Abbau von Ringspannung ist. So lagert Chlorcyclobutylcarben **10** zu 70% zum 1-Chlor-cyclopenten **11** um, während das Produkt des 1,2-H-Shifts, (Chlormethylen)-cyclobutan **12**, nur zu 30% gebildet wird.^[10,11]

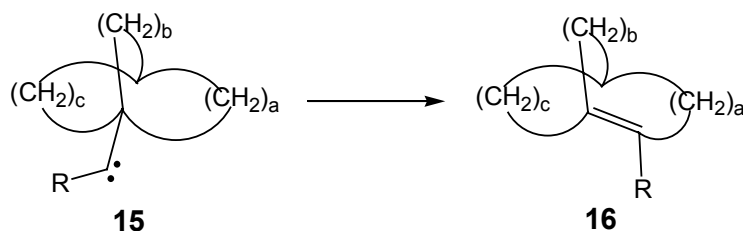


Daß es sich bei dieser Umlagerung um keine exotische Reaktion handelt, die ausschließlich auf sehr einfache Systeme anzuwenden ist, zeigt ein Beispiel aus der Synthese von Naturstoffen. *Sigrist et al.* bedienten sich 1986 dieser Reaktion bei der Totalsynthese von Sativen. Dichlorid **13** wurde nach Halogen-Metall-Austausch, Umlagerung und darauffolgender Keto-Enol-Tautomerisierung erfolgreich in das Keton **14** überführt.^[12]

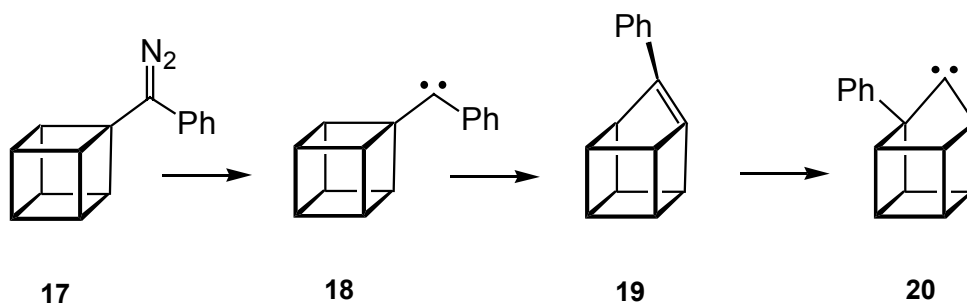


Erzeugt man nun Carbenzentren in α -Position zum Brückenkopf eines bicyclischen Systems **15**, so kann sich dieses Carben ebenfalls durch Insertion in eine der benachbarten C-C-Bindungen des Rings stabilisieren. Resultat ist die Bildung eines Brückenkopf-Olefins **16**, dessen Stabilität sich mittels

des Konzeptes von *Wiseman* abschätzen lässt. In den meisten Fällen stellt das gebildete Olefin selbst eine hochreaktive Spezies dar, die sich ihrerseits zu stabilisieren versucht. Steht dem anti-*Bredt*-Olefin kein Reaktionspartner zur Verfügung, wie z. B. unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse, kann eine Stabilisierung nur intramolekular erfolgen. Probates Mittel ist die Umlagerung zu einem neuen Carben, im Folgenden als sekundäres Carben bezeichnet, um vom ersten, primär erzeugten Carben zu unterscheiden. Dies konnte *Eaton* erstmalig im Jahre 1987 zeigen.



Das durch Pyrolyse der Diazoverbindung **17** erzeugte Cubylphenylcarben **18** lagert unter Ringerweiterung zum 9-Phenyl-1,9-dehydrohomocuban **19** um, welches formal einem mehrfach überbrücktem trans-Cyclopenten entspricht, einer hochgespannten Spezies mit stark pyramidalisierter π -Bindung. **19** seinerseits geht eine Gerüstumlagerung zum sekundären 1-Phenyl-9-homocubylidencarben **20** ein.^[13,14,15]



Dies ist das erste Beispiel für eine Reaktionskaskade vom primären Carben über ein Brückenkopf-Olefin in ein sekundäres Carben. In den neunziger Jahren war es vor allem die Arbeitsgruppe um *Szeimies*, die wichtige Beiträge zur Carben-Olefin-Carben-Umlagerung leistete. Besonderes Interesse galt hierbei der Synthese und Folgechemie verschiedener Bicyclo[2.1.1]hex-1-ene (Abb. 1), extrem instabiler Olefine mit einer "olefinic-strain-energy" von etwa 60 kcal/mol.^[16] Die starre Geometrie des Bicyclo [2.1.1]hex-1(2)-ens hätte eigentlich eine perfekte Orthogonalität der p-Orbitale zur Folge, d. h. eine Bindung im eigentlichen Sinne wäre gar nicht vorhanden. Durch eine starke Pyramidalisierung dieser Kohlenstoffatome wird allerdings ein maximaler an Überlappung angestrebt.

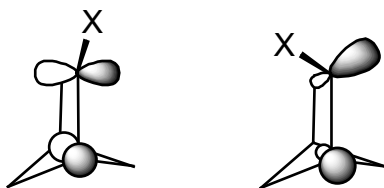
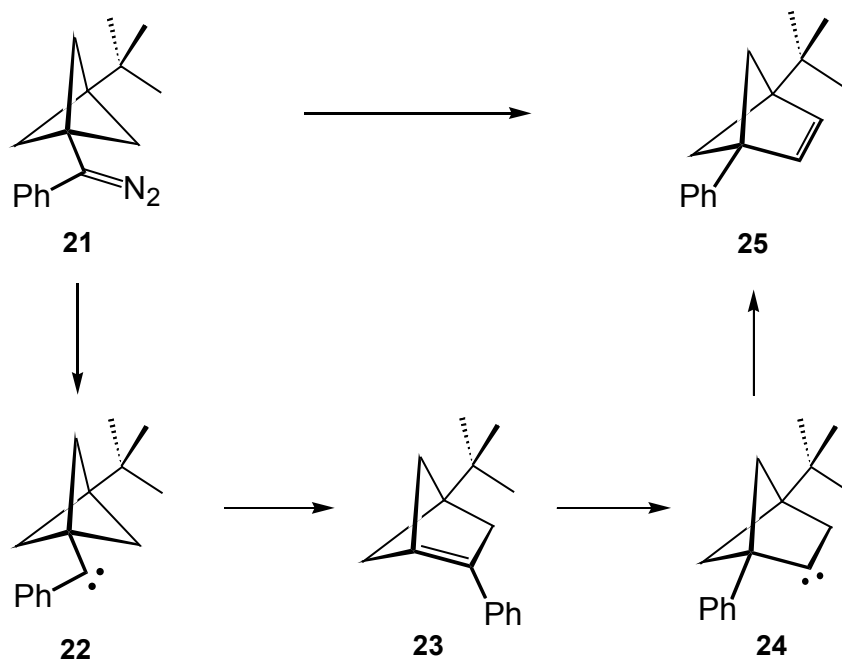


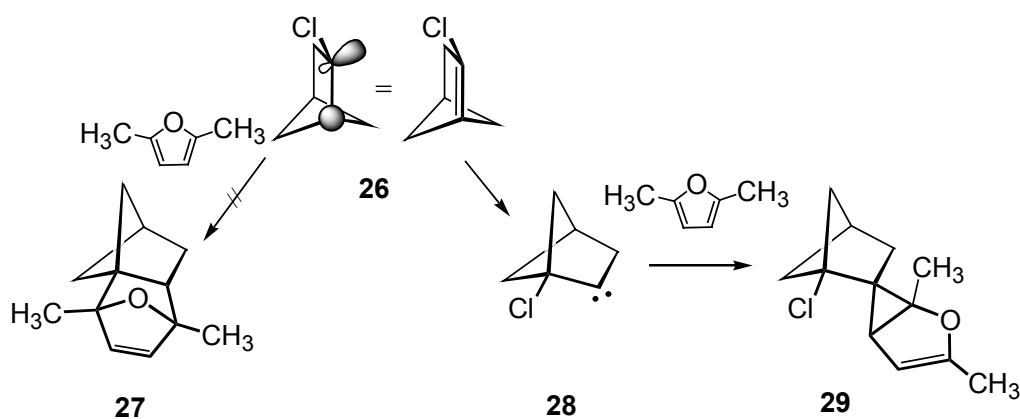
Abb.1: Pyramidalisierung von gespannten Brückenkopf-Olefinen am Beispiel des Bicyclo[2.1.1]hex-1-ens

Die Konsequenz dieser Pyramidalisierung ist das Verlassen der C_s -Symmetrie, der an C2 befindliche Substituent X wird aus der C1-C2-C3-C4-Ebene herausgedreht. Dennoch bleibt der Überlappungsanteil sehr klein, der biradikalische Charakter aber stark ausgeprägt.

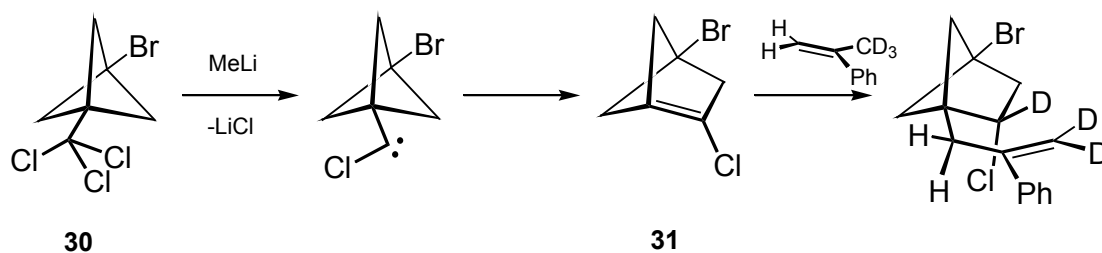
Ausgehend von Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-carbenen wie **22** untersuchte *Jarosch* das Verhalten dieser gespannten Olefine unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse. Nach thermischer Zersetzung der Diazoverbindung **21** im Hochvakuum konnte er das 1-Phenyl-4-*t*-butylbicyclo[2.1.1]hex-2-en **25** in geringer Ausbeute isolieren – ein indirekter Nachweis für die Bildung des Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ens **23**, welches eine Stabilisierung in der Umlagerung zum sekundären Bicyclo[2.1.1]hex-2-ylidencarben **24** findet, das selbst via 1,2-H-shift zu Olefin **25** reagiert.^[17,18]



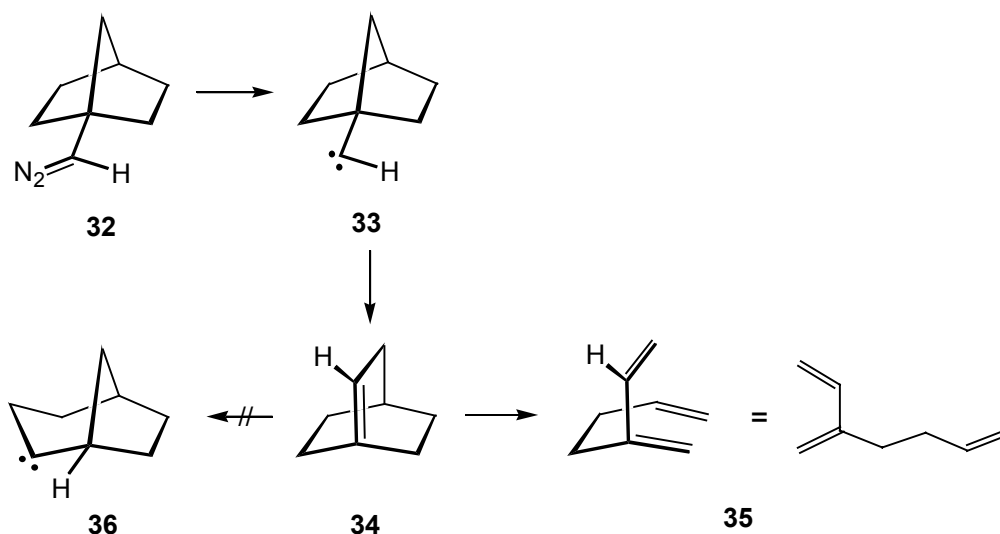
Ströter hingegen interessierte der direkte Nachweis dieses hochreaktiven Brückenkopf-Olefins. Auf den Arbeiten von *Bunz* aufbauend, studierte er das Verhalten von Carbenoiden in Lösung. Schon 1990 hatte *Bunz* versucht, ein Bicyclo[2.1.1]hex-1-en in einer direkten Abfangreaktion nachzuweisen.^[19] Hierbei sollte das anti-Bredt-Olefin **26** als Dienophil in einer Diels-Alder-Reaktion mit 2,5-Dimethylfuran als Dien reagieren. Statt des gewünschten [4+2]-Cycloaddukts **27** konnte *Bunz* allerdings nur die [2+1]-Cycloaddition des sekundären Bicyclo[2.1.1]hex-2-ylidencarbens **28** an 2,5-Dimethylfuran beobachten. Das Cycloaddukt **29** konnte mit einer beachtlichen Ausbeute von 30% erhalten werden. Offenbar macht zum einen die starke Entkopplung der C–C-Doppelbindung das Brückenkopf-Olefin als Dienophil für eine Diels-Alder-Reaktion unbrauchbar, zum anderen scheint die Lebensdauer des Olefins **26** zu kurz, um als Partner in einer Abfangreaktion zu fungieren.



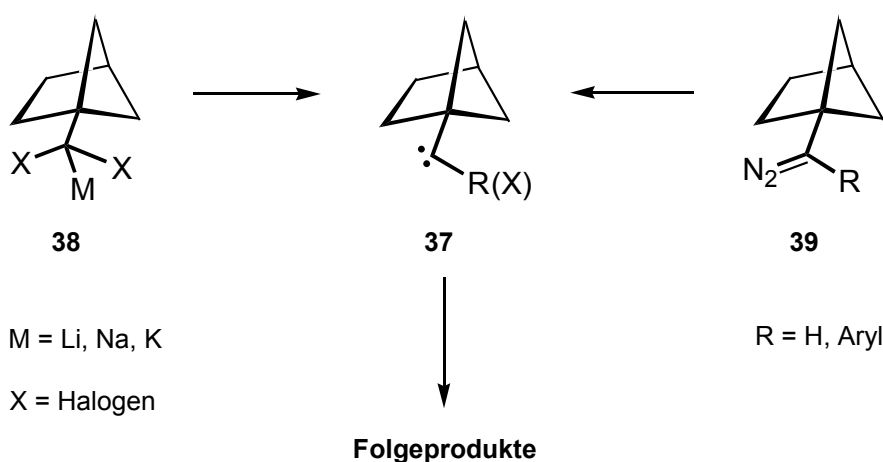
Daß es sich aber hierbei auch wirklich um eine Gerüstumlagerung des Olefins **26** zum Bicyclo[2.1.1]hex-2-ylidencarben **28** handelte, konnte von *Herpich*^[20] durch Isotopenmarkierung bewiesen werden. Aufgrund des experimentellen Mißerfolges von *Bunz* wählte *Ströter* α -Methylstyrol als Abfänger. Nach Halogen-Metall-Austausch und Lithiumchlorid-Eliminierung am Trichlorid **30** ließ sich 2-Chlor-4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-en **31** durch das Produkt einer En-Reaktion mit einer Ausbeute von 8 % nachweisen. Durch Verwendung von deuteriertem α -D₃-Methylstyrol gelang es zum einen, die Herkunft des in C-2-Position befindlichen Wasserstoffes zu sichern, zum anderen konnten Abstraktion aus dem Lösungsmittel sowie Einbau nach wässriger Aufarbeitung ausgeschlossen werden. Des Weiteren ließ sich dadurch die Zahl der möglichen Reaktionsmechanismen begrenzen.^[21]



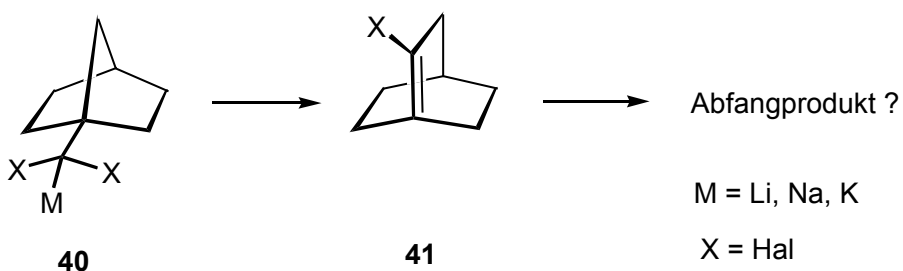
Aber auch dem Verhalten anderer Carbene, nämlich den Derivaten des Bicyclo[2.2.1]heptans galt in den achziger Jahren reges Interesse. So studierte die Arbeitsgruppe um Jones intensiv das Verhalten von Bicyclo[2.2.1]heptylmethylens **33**, das ebenfalls durch die thermische Zersetzung der korrespondierenden Diazoverbindung **32** erzeugt werden konnte.^[22,23] So konnte auch hier die Bildung eines Brückenkopf-Olefins **34** postuliert werden, das allerdings im Sinne einer retro-Diels-Alder-Reaktion zum acyclischen Trien **35** umlagerte. Die Umlagerung zu einem endocyclischen Sekundär-Carben **36** allerdings konnte nicht beobachtet werden.



Nach all diesen Betrachtungen stellt sich nun die Frage nach dem Verhalten von Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl-carbenen **37** unter unterschiedlichen Bedingungen. Formal betrachtet liegt die Größe des bicyclischen Carbens genau zwischen den bereits untersuchten Systemen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen zum Verstehen des Umlagerungsverhaltens innerhalb der homologen Reihe bicyclischer Carbene beitragen. Zum einen soll die Folgechemie eines Halogencarbenoids vom Typ **38** untersucht werden, zum anderen interessieren die Eigenschaften der unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse erzeugten Carbene aus den Diazoverbindungen vom Typ **39**.



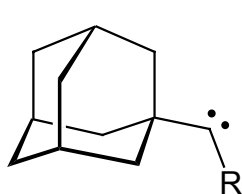
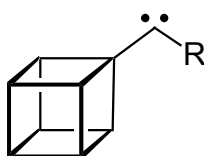
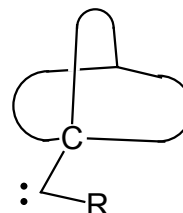
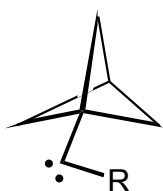
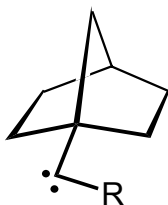
Es soll danach gefragt werden, ob auch in diesen Fällen die erzeugten Primärcarbene Ringerweiterungen unter Ausbildung von anti-Bredt-Olefinen eingehen, und wenn ja, wie lassen sich diese hochreaktiven Moleküle nachweisen? Gelingt der direkte Nachweis eines in Lösung erzeugten Olefins via einer geeigneten Abfangreaktion? Und welche Umlagerungsprodukte lassen sich bei Erzeugung der Carbene unter Pyrolysebedingungen beobachten? Des Weiteren sollen die Eigenschaften des nächst höheren Homologen, des Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl-halogencarbenoides **40**, untersucht werden. Läßt sich auch hier in Ergänzung zu den von *Jones* gewonnenen Ergebnissen ein Bicyclo[2.2.2]oct-1-en **41** in Lösung mittels einer geeigneten Abfang-Reaktion nachweisen?



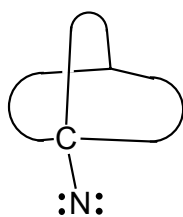
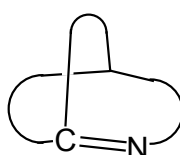
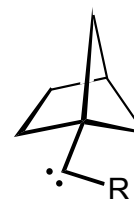
II Allgemeiner Teil

II.1 Einführung

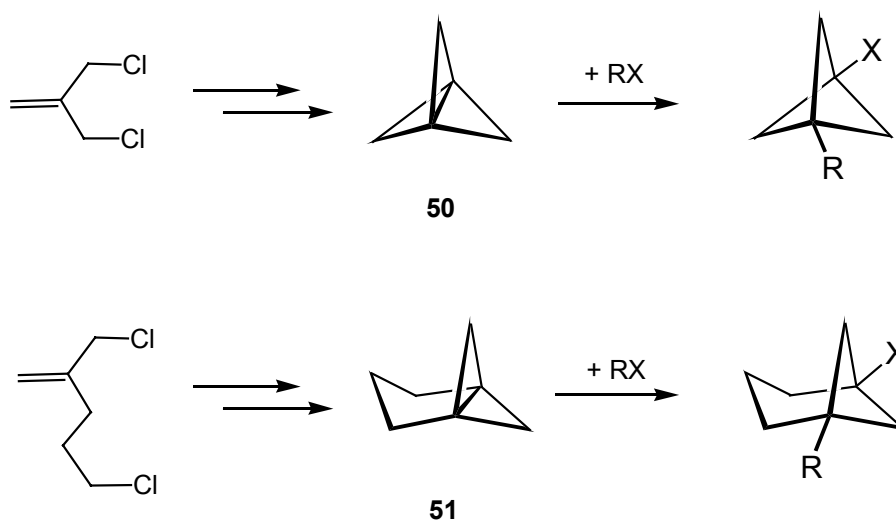
Die Zahl der Systeme, an denen die Carben-Olefin-Carben-Umlagerung zur Erzeugung von anti-Bredt-Olefinen bisher angewendet wurde, ist relativ überschaubar. Neben den Derivaten eines der ältesten Polycyclen Adamantan **41**^[24] und des exotischen Vertreters Cuban **42**^[13,14,15], ist es vor allem die Reihe der bicyclischen Systeme ohne Null-Brücke vom Typ **43**, die Ausgangsverbindungen für die Generierung von Brückenkopf-Olefinen darstellten. Neben den eingangs bereits erwähnten Systemen, dem Carben des kleinsten bicyclischen Molekül ohne Null-Brücke Bicyclo[1.1.1]pentan **44** und dem von *Jones* untersuchten Norborn-1-yl-carben **45**^[22,23], war es wieder die Arbeitsgruppe um *Szeimies*, die sich dieser Problematik annahm. Die Arbeiten von *Kohl* und *Ströter* beschreiben das Umlagerungsverhalten von Bicyclo[3.1.1]hept-1-ylcarbenen vom Typ **46**.^[21]

**41****42****43****44****45****46**

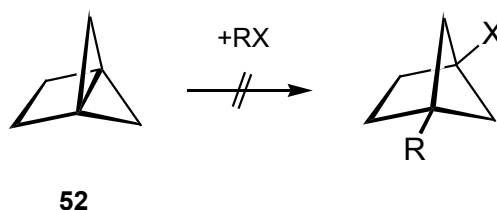
Daneben wurden von *Michl* eine Reihe von bicyclischen Nitrenen **47** beschrieben. In einer ähnlichen Reaktion führt deren Umlagerung zu gespannten Brückenkopf-Iminen **48**.^[25,26,27]

**47****48****49**

Auffällig ist, daß über die Synthese und Folgechemie bicyclo[2.1.1]hexylsubstituierter Carbene nichts berichtet wurde. Der Grund ist wohl in der schwierigen Darstellung brückenkopfsubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane zu suchen. Im Gegensatz zum relativ einfachen Zugang zu ähnlich substituierten Bicyclo[1.1.1]pentanen und Bicyclo[3.1.1]heptanen via Addition an die Zentralbindung der entsprechenden Propellane ist diese Methodik auf die Darstellung vergleichbarer Bicyclo[2.1.1]hexane nicht anwendbar. Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan^[28] **50** und Tricyclo[3.1.1.0^{1,5}]heptan^[29] **51** sind nach *Szeimies* einfach synthetisierbare Verbindungen, die unter Kühlung längere Zeit stabil sind und sowohl radikalische als auch ionische Additionen erlauben.^[29,30,31,32]



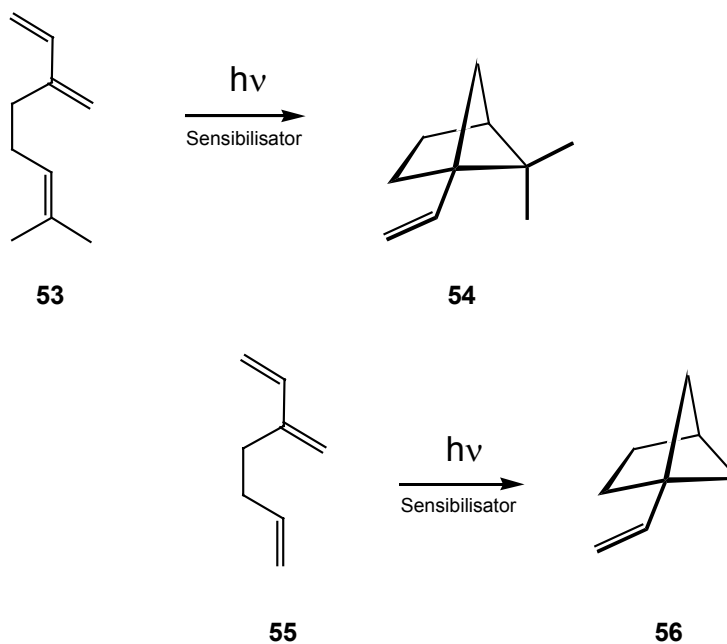
Tricyclo[2.1.1.0^{1,4}]hexan **52** hingegen ist ein äußerst empfindliches Molekül, daß erstmalig im Jahre 1982 von *Wiberg* und Mitarbeitern generiert wurde. Die Instabilität des [2.1.1]Propellans ist der Grund für die sehr leichte Polymerisation und erlaubt ausschließlich seine Isolation in einer Matrix.^[33] Demnach muß nach anderen Möglichkeiten gesucht werden, brückenkopfsubstituierte Bicyclo[2.1.1]hexane zu synthetisieren.



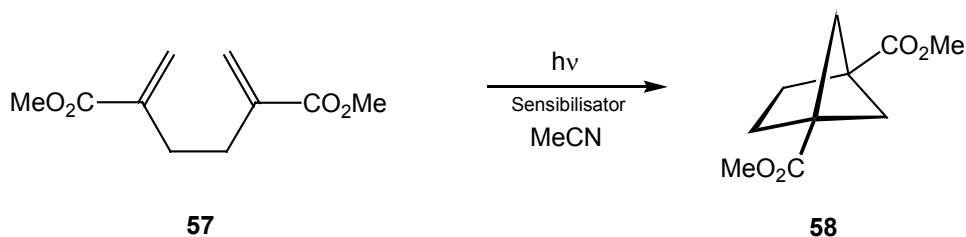
II.2 Brückenkopfsubstituierte Bicyclo[2.1.1]hexane

II.2.1 Bekannte Synthesen

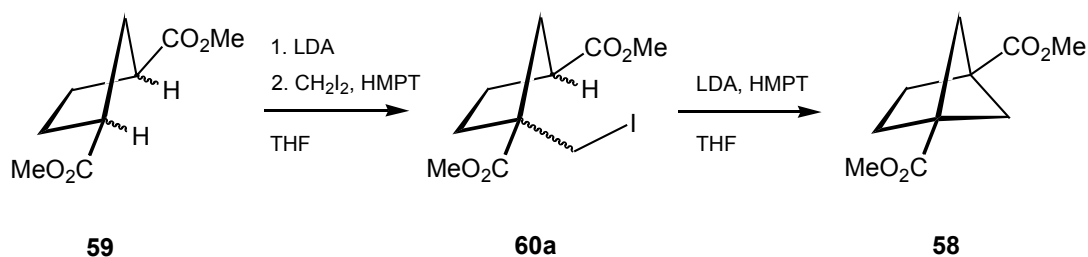
Das publizierte Material über die Synthesen für substituierte Bicyclo[2.1.1]hexane ist bis heute relativ überschaubar. Ende der 60iger und Anfang der 70iger Jahre rückte der photochemische Zugang zu dieser Verbindungsklasse in das Interesse einiger Chemiker. Hervorzuheben sind hier besonders die Arbeiten von *Liu* und *Hammond*.^[34] 1967 berichteten sie über die Bestrahlung von acyclischen Trienen. 3-Methylen-7-methyl-1,6-octadien **53** ergab nach Belichtung in Gegenwart eines geeigneten Photosensibilisators 5,5-Dimethyl-1-vinylbicyclo[2.1.1]hexan **54** in einer Ausbeute von gut 2 %. Auch das ausschließlich am Brückenkopf substituierte 1-Vinyl-bicyclo[2.1.1]hexan **56** konnte nach Bestrahlung von 3-Methylen-1,6-heptadien **55** in einer Kreuzcyclisierung erhalten werden. Zwar erlaubt die in 1-Position befindliche Vinylgruppe eine Reihe von Funktionalisierungen, doch ermutigen die Ausbeuten von ebenfalls 2 % nicht zu einem sinnvollen präparativen Zugang.



Sechs Jahre später griffen *Bloomfield* und *Owsley*^[35] die Methode der Kreuzcyclisierung von 1,4-Dienen erneut auf. Die Bestrahlung von 2,5-Bismethylenadipinsäuredimethylester **57** in Acetonitril ergab in Ausbeuten von 8-38% den gewünschten Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58**. Dies ist die erste Beschreibung der Darstellung von 1,4-difunktionalisierten Bicyclo[2.1.1]hexanen. Doch auch hier sprechen drei wesentliche Argumente gegen eine synthetische Anwendung: die Photolysebedingungen, die eine sehr kleine Konzentration voraussetzen, die stark schwankenden Ausbeuten sowie die relativ aufwendige Herstellung des Eduktes **57**. Eine bekannte Synthese setzt auf die Verwendung von Nickeltetracarbonyl.^[33]

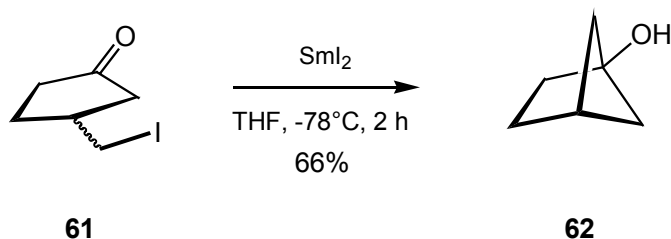


1980 berichtete *Warner* über einen allgemeinen Zugang zu zweifach brückenkopfsubstituierten Bicyclo[n.1.1]alkanen. Mit einem einfachen Konzept der zweifachen Alkylierung von cyclischen 1,3-Di-Estern gelang es *Warner*, Bicyclen mit $n = 2,3,4$ aufzubauen. Deprotonierung in α -Position des einfach zugänglichen Diesters **59** mit Lithiumdiisopropylamid und darauffolgender Alkylierung mit Methyleniodid in Tetrahydrofuran ergab die Iodmethylverbindung **60**. Diese cyclisierte nach erneuter Deprotonierung in α' -Position zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester mit einer Gesamtausbeute von 28 %.^[36]



Die Nachteile dieser Methode liegen im Gebrauch großer Mengen Hexamethyl-phosphorsäuretriamid, einem häufig in der Enolatchemie verwendeten aber stark cancerogenen Cosolvens.^[37]

Einen Zugang zu einfach brückenkopfsubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen durch intramolekulare *Barbier*-Typ-Reaktionen konnten *Molander* und Mitarbeiter im Jahre 1990 entwickeln. In einer Samariumdiodid-vermittelten Reaktion synthetisierten sie aus racemischen 2-Iodmethylcyclopentan-1-on **61** das 1-Hydroxybicyclo[2.1.1]hexan **62** mit Ausbeuten bis zu 66 %.^[38]

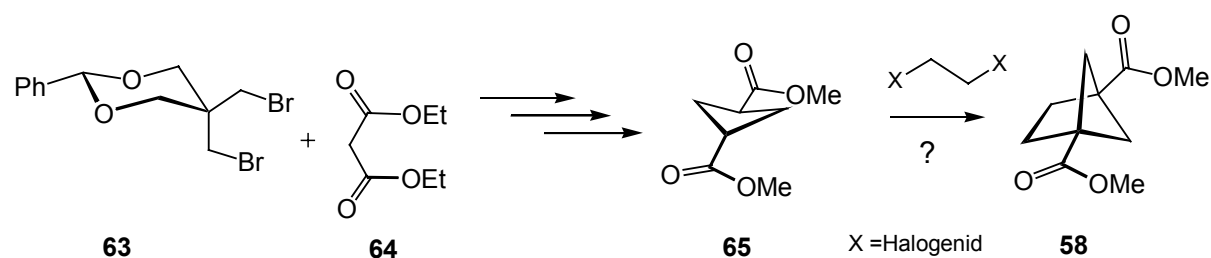


Der leichte Zugang zum Iodid **61** sowie die guten Ausbeuten heben diese Methode eindeutig heraus, jedoch setzen die Verwendung von teurem Samariumdiodid sowie die absehbaren Schwierigkeiten bei der Umfunktionalisierung des Brückenkopf-Kohlenstoffes die Grenzen.

Tab.1: Zusammenfassung der wichtigsten Synthesen substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane

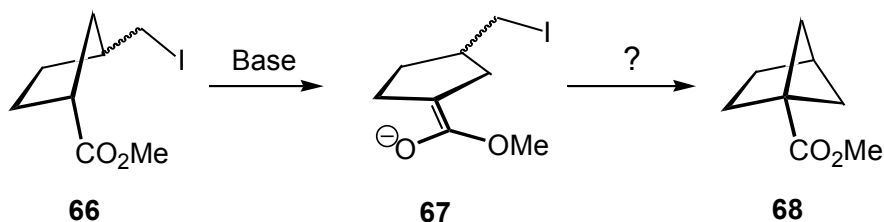
	<i>Hammond und Liu</i> ^[34]	<i>Bloomfield</i> ^[35]	<i>Warner</i> ^[36]	<i>Molander</i> ^[38]
Ausbeute	bis 2%	8-38%	28%	66%
Vorteile	Leicht zugängliche, kommerziell erwerbliche Edukte, saubere Reaktion	Saubere Reaktion	Leicht zugängliche Edukte	Leicht zugängliche Edukte, gute Ausbeuten
Nachteile	Inakzeptable Ausbeuten	Aufwendige Synthese des Eduktes	Verwendung großer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriamids	Eingeschränkte Funktionalisierung der Brückenköpfe

Des Weiteren muß erwähnt werden, daß eine effiziente Synthese zu 1,4-disubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen mittels zweifacher Alkylierung von Cyclobutan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **65** wohl nicht gegeben ist, da die Darstellung der Ausgangsverbindung mit hohem Aufwand verbunden ist. Einzig *Allinger* und *Tushaus* berichteten im Jahre 1965 über die Synthese 1,3-disubstituierter Cyclobutane. Ausgehend vom cyclischen Acetal **63**, das durch Kondensation von Benzaldehyd und 2,2-Bis(brommethyl)propan-1,3-diol gewonnen wurde, und Malonsäurediethylester **64** konnte Cyclobutan **65** in 6 Schritten mit einer Gesamtausbeute von rund 6% erhalten werden.^[39]



Ob sich der Diester **65** problemlos zweifach alkylieren läßt, kann auch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Bekannt ist nur, daß die Enolisierung von Kleinringverbindungen (Cyclopropan, Cyclobutan) sehr schwer verläuft. Die in Tabelle 1 noch einmal zusammengefaßten Ergebnisse ermutigen am ehesten zum Aufgreifen der Synthese von *Warner*. Für diese Variante sprechen der leichte Zugang zum Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** sowie die Anwesenheit der Estergruppen an den Brückenköpfen, die weitere Funktionalisierungen gestatten sollten.

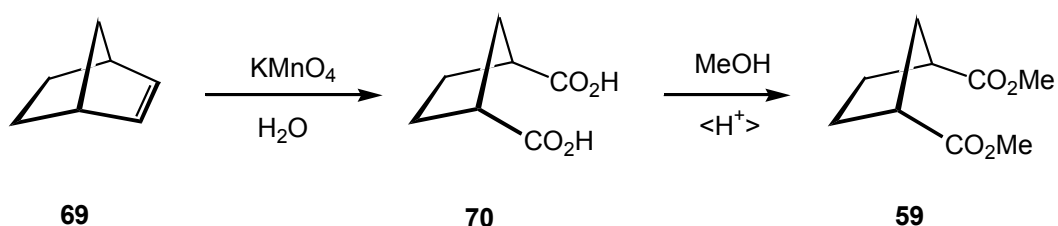
Von nicht geringem Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die Darstellung einfach brückenkopfsubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane. Es stellt sich die Frage, ob diese auch durch intramolekulare Alkylierung von Ester-Enolaten zugänglich sind. Dafür soll eine Synthese zu einfachen Ausgangsverbindungen vom Typ **66** ausgearbeitet werden. Die relative Konfigurationen der Kohlenstoffe C1 und C3 sind hier nicht von Interesse, denn die chirale Information an C1 wird durch die Planarisierung im Enolat **67** aufgehoben.



II.2.2 Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58**

II.2.2.1 Darstellung von Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59**

Für die Darstellung von **58** sollte Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** als Ausgangsverbindung dienen. Dieser wurde, wie schon bei Della beschrieben, durch oxidative Spaltung von 2-Norbornen **69** und anschließende Veresterung mit Methanol gewonnen.^[40]



Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat in wässriger Lösung verwendet. Diese Synthese kann selbst in großen Ansätzen in akzeptablen Ausbeuten durchgeführt werden. Lediglich bei der reduktiven Aufarbeitung wurde eine kleine Veränderung gegenüber der Literaturvorschrift vorgenommen. Bei Verwendung von Oxalsäure zur Reduktion des gefällten Braunsteins wurden oft bessere Ausbeuten beobachtet, als dies beim Einsatz von Natriumpyrosulfit der Fall war. Auch wurde die Reaktion dadurch besser beherrschbar, da die Bildung unangenehmer SO_2 -Dämpfe dadurch vermieden wird. Bei der sauer katalysierten Veresterung der Dicarbonsäure **70** in Methanol konnten die Ausbeuten durch die Verdopplung der Reaktionszeiten etwas verbessert werden. Diester **59** wurde mit Ausbeuten bis 88 % isoliert.

II.2.2.2 Reproduktion der Ergebnisse von Warner

Die publizierten Ergebnisse ließen sich auch bei genauester Einhaltung der von *Warner* beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht reproduzieren.^[36] Zum einen ist zu bemerken, daß die Ausbeuten über beide Schritte stark schwankten. Im besten Fall konnte Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** mit Ausbeuten von 22% erhalten werden, im schlechtesten Fall ließ sich gar nichts von der Zielsubstanz isolieren. Zum anderen ist die Bildung zweier unerwünschter Nebenprodukte festzuhalten. Die genauere Untersuchung der Reaktionsbedingungen sowie der Reaktionsprodukte ergab Aufschluss über die Unzulänglichkeiten dieser zweistufigen Synthese. Diese sind in der Aufarbeitung sowie in der nichterfolgten Isolierung der Iodmethylverbindung **60** zu suchen.

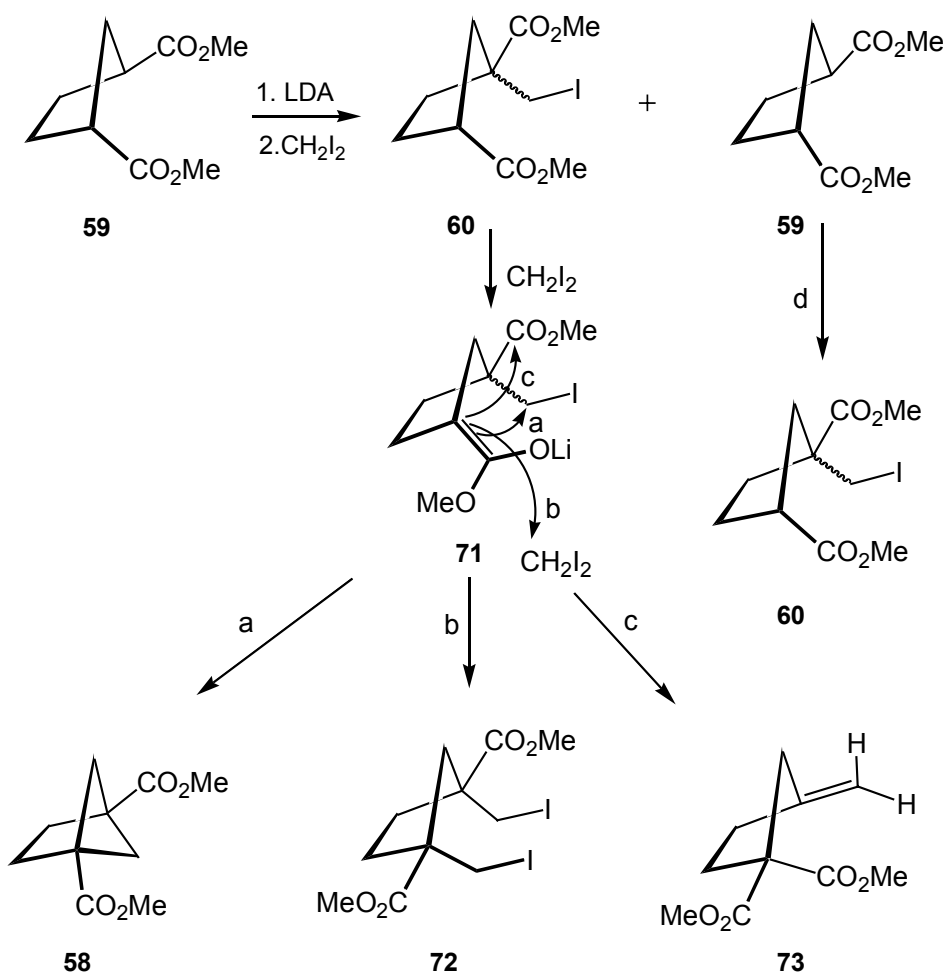
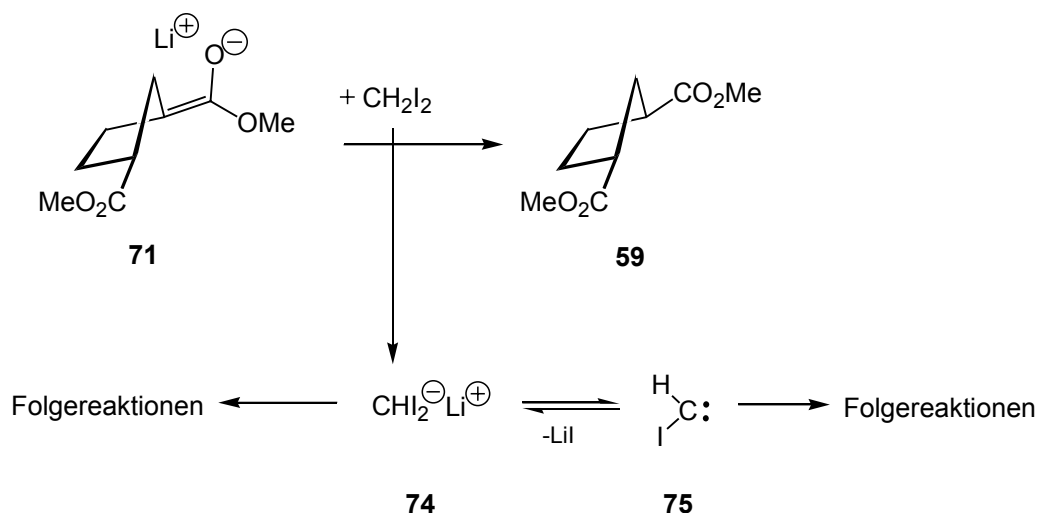
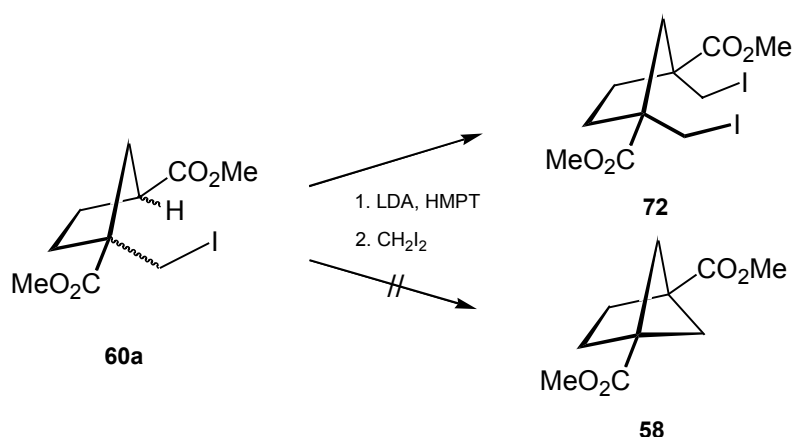


Abb.2: Übersicht über die Konkurrenzreaktionen bei der Darstellung von **58**

Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für den weiteren Verlauf der Synthese sind in Abbildung 2 zusammengestellt und werden im einzelnen besprochen. Nach eigenen Untersuchungen erfolgt die Bildung von **58** nach Schritt a nur mit Ausbeuten bis zu 52%. Die Möglichkeiten für diese moderaten Ausbeuten können sehr vielfältig sein. Bei der Verwendung von geminalen Diiodiden als Alkylierungsmittel kann die Beteiligung von Redoxreaktionen des Iod leider nicht ausgeschlossen werden. Als Indiz für das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen des Iods könnten die charakteristischen Farbveränderungen beim Zutropfen des Alkylierungsmittel gewertet werden. Aufgrund der geringeren CH-Acidität von Estern im Vergleich zu Ketonen kann auch eine Deprotonierung des Diiodmethans durch das Enolat **71** nicht ausgeschlossen werden. Ob das Lithium-Carbenoid **74** für Folgereaktionen verantwortlich ist oder ob es im Gleichgewicht mit dem freien Iodcarben **75** steht, ist dabei unerheblich. Beide Spezies können eine Reihe von Nebenreaktionen eingehen.^[41,42]



Die unzureichenden Ausbeuten bei dieser Reaktion sowie die Anwesenheit des Edukts und nicht umgesetzten Methyleniodids erfordern eigentlich die saubere Abtrennung der Iodmethyl-Verbindung **60**. Erfolgt dies nicht, so ist neben der erwünschten Deprotonierung des eigentlichen Substrates auch die des Diesters **59** zu erwarten. Die Folge ist die erneute Alkylierung des Enolates in α' -Position. Aber auch die weitere Alkylierung des Enolates **71** durch Diiodmethan (Abb. 2, Weg b) kann unter diesen Umständen in Konkurrenz zur gewünschten Cyclisierung (Abb. 2, Weg a) treten. Das beweist die Isolierung von 1,3-Bis(iodmethyl)-cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **72** mit Ausbeuten bis zu 7%. Interessant ist hier die ausschließliche Bildung der *cis*-Verbindung. In einem Kontrollexperiment konnte die starke Konkurrenz dieser Reaktion bestätigt werden. Deprotonierung von **60** bei -78°C und Behandlung des Enolates mit einem Überschuß Diiodmethan lieferte Verbindung **72** mit einer Ausbeute von 13%. Auch hier konnte wieder nur das *cis*-Diastereomer nachgewiesen werden. Die Cyclisierung zu **58** wurde nicht beobachtet.



Die endgültige Bestätigung der Struktur von (1*S*,2*R*)-1,3-Bis(iodomethyl)-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester **72** erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

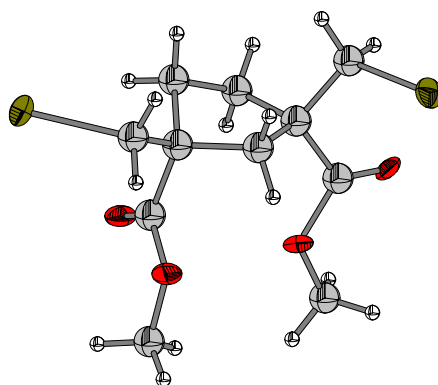
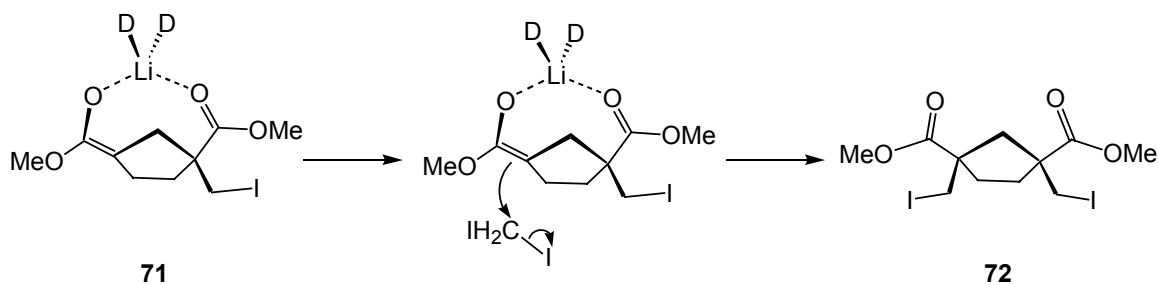


Abb.3: ORTEP-Darstellung von (1*S*,2*R*)-1,3-Bis(iodomethyl)-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester **72**

Eine Erklärung für diese beobachtete *cis*-Selektivität ist möglicherweise die zusätzliche Koordination des Lithiums über die benachbarte Esterfunktion. Die Koordination durch weitere Donormoleküle (Tetrahydrofuran, Hexamethylphosphorsäuretriamid) führt dann möglicherweise zu einer Halbraumdifferenzierung von **60a**, was ausschließlich zur Bildung des *cis*-Isomers **72** führt. Denkbar ist auch eine kompliziertere Aggregatbildung aus Enolat, Cosolvens und Lösungsmittel, die ebenfalls eine Halbraumabschirmung bewirkt.^[43,44,45] Um allerdings genauere Aussagen über Konstitution und Zusammensetzung möglicher Enolat-Aggregate und deren Einfluß auf das Reaktionsverhalten zu treffen, ist das Heranziehen verschiedener analytischer Methoden wie NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse unerlässlich.

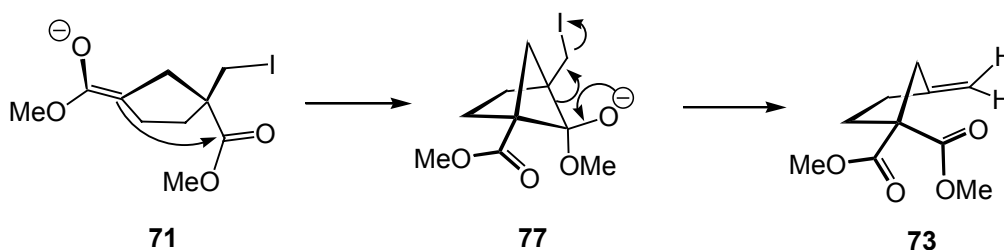
Weg *b* in Abbildung 2



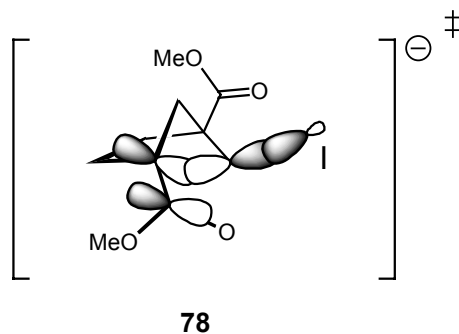
D = Molekül mit Donoreigenschaften

Eine weitere mögliche Konkurrenzreaktion ist der intramolekulare Angriff des Enolats **71** auf die zweite Esterfunktion mit darauffolgender Fragmentierung (Abb. 1, Weg *c*). Bereits 1985 berichteten *Della* und Mitarbeiter über diese Nebenreaktion bei der Synthese von 1,5-disubstituierten Bicyclo[3.1.1]heptanen.^[40] Daß auch bei der Darstellung von 1,4-disubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen diese Reaktion als Konkurrenz nicht auszuschließen ist, bestätigen Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Rohprodukte, die auf die Bildung einer exocyclischen Methylengruppe via Fragmentierung der Zwischenstufe **77** hinweisen.

Weg *c* in Abbildung 2



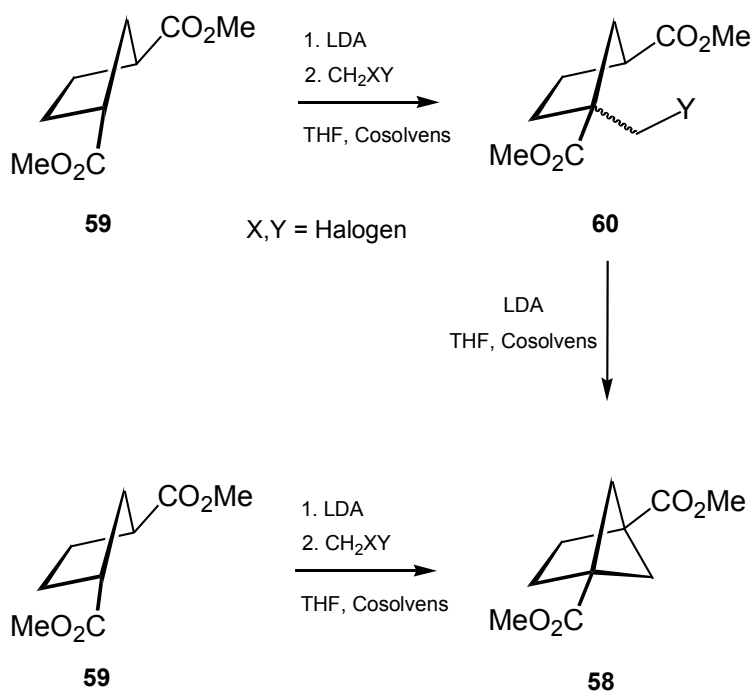
Der Isolierung und Charakterisierung des möglicherweise gebildeten 3-Methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylesters **73** wurde nicht weiter nachgegangen. Ganz allgemein muss noch erwähnt werden, daß prinzipiell der Aufbau von Bicyclo[2.1.1]hexanen durch nucleophile Substitution sehr ungünstig ist. Der nach einem S_N2-Muster verlaufende Mechanismus setzt im Übergangszustand **78** eine lineare Anordnung zwischen Nucleophil, Kohlenstoff und Abgangsgruppe voraus, die auch unter starker Verdrillung der Geometrie nur schwer realisiert werden kann.



II.2.2.3 Versuche zur Verbesserung der Darstellung brückenkopfsubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane

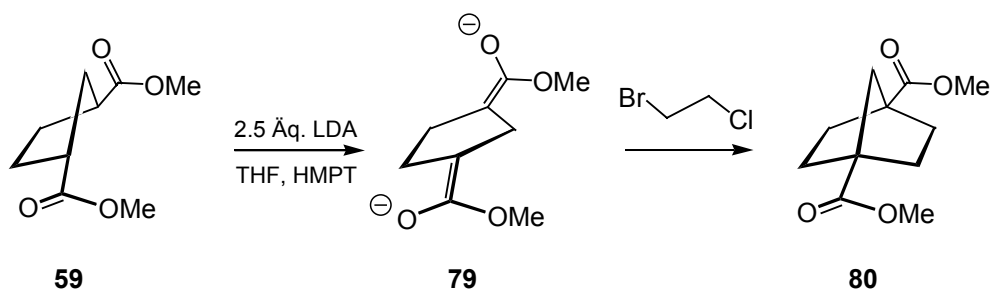
II.2.2.3.1 Vorüberlegungen

Bei den Überlegungen zur Verbesserung der Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** sollten zwei Herangehensweisen in Betracht gezogen werden. Zum einen sollte versucht werden, die Effizienz der von *Warner* beschriebenen zweistufigen Sequenz zu verbessern. Zum anderen sollte aber auch die Generierung von **58** durch ein Eintopf-Verfahren nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Für die Synthese von **58** in zwei Schritten ist die saubere Abtrennung der Iodmethylverbindung **60** unabdingbar. Aufgrund des deutlichen Unterschieds zwischen den Molmassen von Edukt und Produkt und auch der zu bewältigenden Gesamtmenge sollten destillative Trennmethode herangezogen werden. Möglicherweise kann durch die Variation der Abgangsgruppen X und Y die Reaktion sauberer gestaltet werden. Des Weiteren sollten der Einfluss von Lösungsmittel und Cosolvens auf die Reaktion untersucht werden.

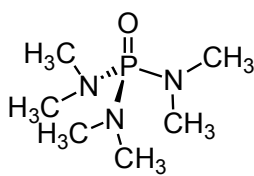
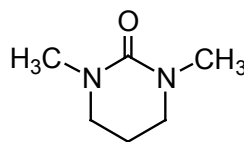


Über die Anwendung von Eintopf-Verfahren auf zweifache Alkylierungen wurde Unterschiedliches berichtet. Zwar teilte *Warner* bereits 1980 am Rande mit, daß bei Behandlung des Edukts **59** mit einem Überschuß Base (z.B. Lithiumdiisopropylamid) und anschließender Alkylierung mit Methyljodid mit sehr schlechten Ausbeuten bzw. mit einem kompletten Versagen der Reaktion zu rechnen sei, jedoch wurde dem Problem auch nicht weiter nachgegangen.^[36] Ganz im Gegenteil zu *Della*, der fünf Jahre später über die erfolgreiche Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-

dicarbonsäuredimethylester **59** berichtete. Nach Behandlung der selben Ausgangsverbindung **59** mit 2.5 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid, ließ sich das Bisenolat **79** mit einer guten Ausbeute von 65% in das 1,4-disubstituierte Norbornan **80** überführen. Dabei verwendete er 1-Brom-2-chlorethan als Alkylierungsmittel.^[40]

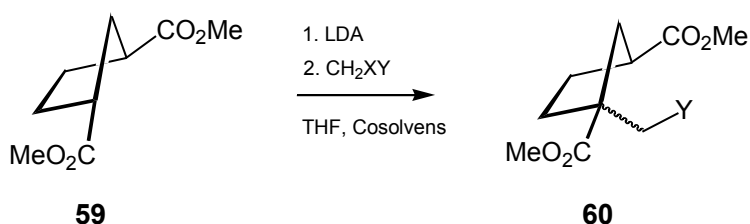


Deswegen sollte versucht werden, diese Methodik auf die Synthese von Bicyclo[2.1.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** zu übertragen. Um eine allzu häufige Verwendung des Cosolvens Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) **81** zu vermeiden, soll zum einen ein Verzicht, zum anderen ein Ersatz durch das von Seebach eingeführte Reagenz N,N-Dimethylpropylidenharnstoff^[46] (DMPU) **82** in Erwägung gezogen werden.

**81****82**

II.2.2.3.2 Zweistufige Synthesen

Zunächst wurden durch Verwendung verschiedener Alkylierungsmittel die Halogenmethylverbindungen **60a**, **60b**, **60c** (a = I, b = Br, c = Cl) synthetisiert. Diese wurden als Diastereomerengemische im Verhältnis 1:1 gewonnen. Dies sind nur Näherungswerte, die sich nach Integration aus den ^1H -NMR-Spektren abschätzen ließen. Dabei wurde Diester **59** bei -78°C durch LDA in THF deprotoniert und anschließend mit dem entsprechenden Dihalogenmethan umgesetzt. Hierbei wurden jeweils zwei Äquivalente verwendet. In allen Fällen wurden die Produkte durch Destillation im Hochvakuum isoliert, Versuche zur Trennung der Diastereomerengemische wurden nicht unternommen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die verwendeten Alkylierungsmittel und die erzielten Ausbeuten.



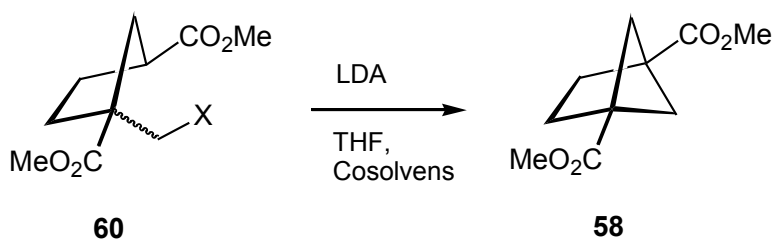
Tab.2: *4.0 Äquivalente

Verbindung	Alkylierungsmittel	Ausbeute in % bei Verwendung von HMPT*	Ausbeute in % ohne Verwendung von HMPT
1-(Chlormethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	Bromchlormethan	92	41
1-(Brommethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	Dibrommethan	54	44
1-(Iodmethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	Diiodmethan	52	50

Die Alkylierung von **59** mit 2.0 Äquivalenten Bromchlormethan verlief in Gegenwart von 4.0 Äquivalenten HMPT glatt. 1-(Chlormethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60a** konnte mit einer sehr guten Ausbeute von 92% erhalten werden. Die Reaktionsführung ohne das Cosolvens HMPT hatte drastische Einbußen der Ausbeuten zur Folge. In diesem Fall wurden nur 41% isoliert. Im Gegensatz zur Verwendung von Diiodmethan als Reagenz konnten hier keine farblichen

Veränderungen beim Zutropfen beobachtet werden. Ebenso zeigten die NMR-Spektren der Rohprodukte entschieden weniger nicht zu identifizierende Signale. Dies ist ein weiterer Hinweis auf konkurrierende Redoxreaktionen bei Verwendung von organischen Diiodiden. Die Tendenz, höhere Oxidationsstufen einzunehmen, ist bei leichteren Halogenen wie Chlor wesentlich geringer ausgeprägt. Die Darstellung der höheren Alkylhalogenide verlief mit geringeren Ausbeuten. Daran konnten auch der Einsatz von 8 Äquivalenten Alkylierungsmittel nichts ändern. Der Verwendung von HMPT als Cosolvens kommt mit steigender Molmasse des Halogenids eine geringere Bedeutung zu. Offenbar ist besonders bei geringerer Qualität der Abgangsgruppe die Anwesenheit eines ionenseparierenden Lösungsmittels notwendig.

Die Methylhalogenide **60a-c** wurden in ähnlichen Ansätzen durch Lithiumdiisopropylamid deprotoniert. Die wichtigsten Ergebnisse der Cyclisierungen zu **58** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

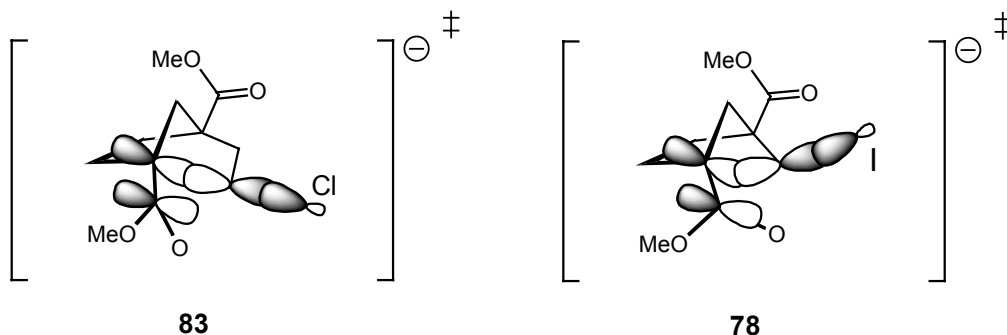


Tab.3: Ergebnisse der Cyclisierung verschiedener Methylhalogenide

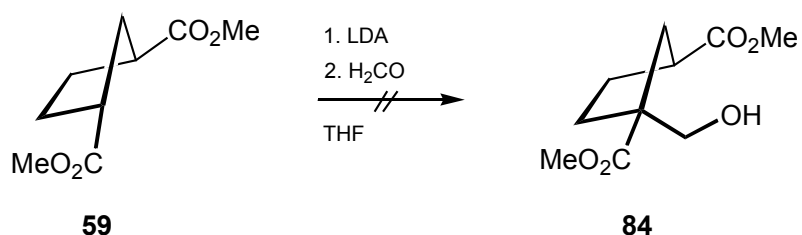
Verbindung	Ausbeute in % bei Verwendung von 4.0 Äquivalenten HMPT	Ausbeute in % ohne Verwendung von HMPT
1-(Chlormethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a	0	0
1-(Brommethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b	22	0
1-(Iodmethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c	82	41

Die besten Resultate konnten erwartungsgemäß bei der Ringschlussreaktion des Iodids **60c** verzeichnet werden, und dies auch nur in Gegenwart von HMPT. Während das Bromid **60b** ausschließlich bei Anwesenheit von HMPT reagierte, zeigte Verbindung **60a** überhaupt keine Tendenz zu cyclisieren. Selbst nach Erhitzen des Reaktionsgemisches wurde nach wässriger Aufarbeitung

ausschließlich Edukt isoliert. Im Vergleich zur Cyclisierung zum höheren Homologen **80**, bei der auch das Chlorid im zweiten Schritt als Nucleofug agierte (Seite 20), soll hier noch einmal an das Modell des cyclischen Übergangszustandes erinnert werden. Wenn auch nicht ideal, so lässt sich die lineare Anordnung in **83** auf Grund einer zusätzlichen CH_2 -Einheit besser realisieren. Dies lässt auch die Verwendung weniger guter Abgangsgruppen, wie Chlorid, zu.

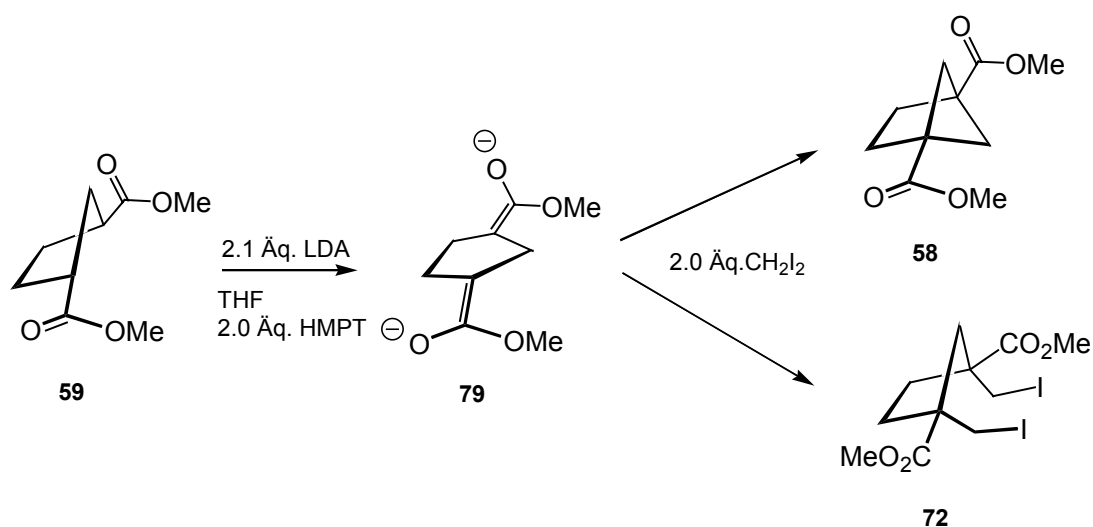


In Anlehnung an diese Experimente wurde auch einer Reaktion mit Formaldehyd als Reagenz nachgegangen. Sollte sich der Alkohol **84** in guten Ausbeuten darstellen lassen, könnte die Hydroxygruppe nach Reaktion mit p-Toluensäurechlorid in eine gute Abgangsgruppe umgewandelt werden. Der Einsatz von Formaldehyd als Alkylierungsreagenz war leider erfolglos. Dieser wurde durch thermische Zersetzung von para-Formaldehyd erzeugt und in die Lösung des Enolats bei -78°C eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde hydrolytisch aufgearbeitet. Es wurde keine Bildung des Alkohols **84** beobachtet. Statt dessen konnten 90% des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden. Weitere Versuche zur Herstellung des Alkohols wurden nicht unternommen.



II.2.2.3.3 Eintopf-Verfahren

Aufgrund der unter Abschnitt II.2.2.3.2 beschriebenen nicht zufriedenstellenden Ergebnisse wurde der Schwerpunkt bei der Darstellung von disubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen auf die Ausarbeitung eines brauchbaren Eintopf-Verfahrens gelegt. Dabei sollte zunächst unter den von Della^[40] berichteten Bedingungen gearbeitet werden. Allerdings wurde nur mit einem sehr geringen Überschuß Base gearbeitet, um eine unnötige Deprotonierung des Alkylierungsmittels zu vermeiden. Diester **59** wurde bei -78°C langsam zu einer Lösung von 2.1 Äquivalenten frisch vorbereitetem LDA in wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Es wurden 2.0 Äquivalente HMPT verwendet. Anschließend ließ man die Lösung auf 0°C erwärmen und bei dieser Temperatur bis zu 30 Minuten rühren, um die vollständige zweifache Deprotonierung des Substrates zu erzielen. Wieder auf -78°C gekühlt wurde die Lösung langsam mit 2.0 Äquivalenten Diiodmethan versetzt. Leider konnte die Bildung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** nur in Spuren beobachtet werden. Daneben zeigten die NMR-Spektren des Rohproduktes die typischen Signale des zweifachen Alkylierungsproduktes **72** sowie eine Reihe von Signalen im Bereich zwischen 3.5 bis 3.7 ppm im ^1H -NMR-Spektrum.



Die unbefriedigenden Ergebnisse der ersten Versuche wurden zum Anlaß genommen, weitere Experimente durchzuführen. Bei diesen Versuchen wurden verschiedene Parameter (Lösungsmittel, Cosolvens, Reaktionstemperatur etc.) variiert. Die Ergebnisse unter II.2.2.3.2 zeigen, daß im zweiten Schritt der Reaktion einzig Iodid als Abgangsgruppe brauchbar ist, um genügende Ausbeuten zu erzielen. Da auch beim Eintopf-Verfahren von einer sukzessiven und nicht von einer konzertierten zweifachen Alkylierung ausgegangen werden muß, und bei der Verwendung gemischter Methylhalogenide im ersten Schritt wohl immer das bessere Nucleofug substituiert wird, wurde in den folgenden Experimenten einzig Diiodmethan als Alkylierungsmittel verwendet. Zuerst wurden das Lösungsmittel und das Cosolvens variiert, um zumindest eine Tendenz aus den Experimenten

abzulesen. Als Lösungsmittel wurden Diethylether sowie *t*-Butylmethylether (MTBE) verwendet. Um den weiteren Einsatz von HMPT zu umgehen, wurde das schon eingangs besprochene DMPU in die Experimente mit einbezogen. Die äußeren Bedingungen wurden konstant gehalten. Bei allen Versuchen wurde mit den gleichen Konzentrationen bei -78°C gearbeitet. Es wurden jeweils 2.5 Äquivalente LDA als Base sowie 2.0 Äquivalente des Cosolvens verwendet. Auch die Menge des zugegebenen Reagenzes wurde konstant gehalten, es wurde die zweifache Menge Diiodmethan eingesetzt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Versuche.

Tab.4: *geringe Signale im ^1H -Spektrum des Rohproduktes

		A	B	C
		THF	MTBE	Et ₂ O
1	kein Cosolvens	0	0	0
2	HMPT	Spuren*	bis 19 %	Bis 24 %
3	DMPU	Spuren*	bis 15 %	bis 21 %

Aus den Daten von Tabelle 4 läßt sich eine eindeutige Abhängigkeit von der Kombination aus Lösungsmittel und Cosolvens ablesen. Bei Verwendung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran konnte sowohl bei Variation als auch bei Verzicht des Cosolvens keine Bildung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** beobachtet werden. Die besten Ergebnisse ließen sich bei Reaktion in Diethylether in Gegenwart von 2.0 Äquivalenten HMPT erzielen (Tab. 4, Experiment 2C). Unabhängig von den Lösungsmitteln und Cosolventien wiesen alle Reaktionen mit positivem Ergebnis auch die gleichen Symptome an unerwünschten Nebenreaktionen auf. Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten nach sorgfältiger Entfernung der flüchtigen Bestandteile wie Lösungsmittel und Diisopropylamin und nach Auswaschen des Cosolvens mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung wieder das Vorhandensein der oben schon beschriebenen Di(iodmethyl)verbindung **72** sowie einer Reihe von nichtidentifizierbaren Signalen im Bereich zwischen 3.5 bis 3.7 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Dies sind typische Verschiebungen für Methylestergruppen. Des Weiteren wurden eine Reihe von nicht diskreten Signalen zwischen 1.5 bis 2.8 ppm beobachtet. Daneben ein typisches Singulett bei 3.9 ppm, das nichtumgesetztem Diiodmethan zuzuordnen ist. Nach Aufarbeitung der Reaktionen verblieb in allen Fällen eine braune hochviskose Flüssigkeit, die mehrfach (bis zu sechsmal) mit einem Gemisch aus Petrolether/Diethylether (10:1) extrahiert wurde. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und nach Entfernen der Lösungsmittel erneut spektroskopiert. Abtrennen ließen sich im wesentlichen der Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58**, die Di(iodmethyl)-Verbindung **72** sowie Diiodmethan. Einer Isolierung von **72** wurde nicht nachgegangen. Jedoch ergab die Abschätzung der Intensitäten aus den ^1H -NMR-Spektren, daß der Anteil an **72** bei den

Experimenten 2C und 3C (Tabelle 4) am geringsten war. Das nach dem Extrahieren mit Petrolether/Diethylether verbliebene Öl zeigte ausschließlich die oben beschriebenen nichtzuzuordnenden Signale. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um oligomeres Material **85** handelt, das durch intermolekulare Alkylierung zwischen den Enolaten **71** entstanden sein könnte.

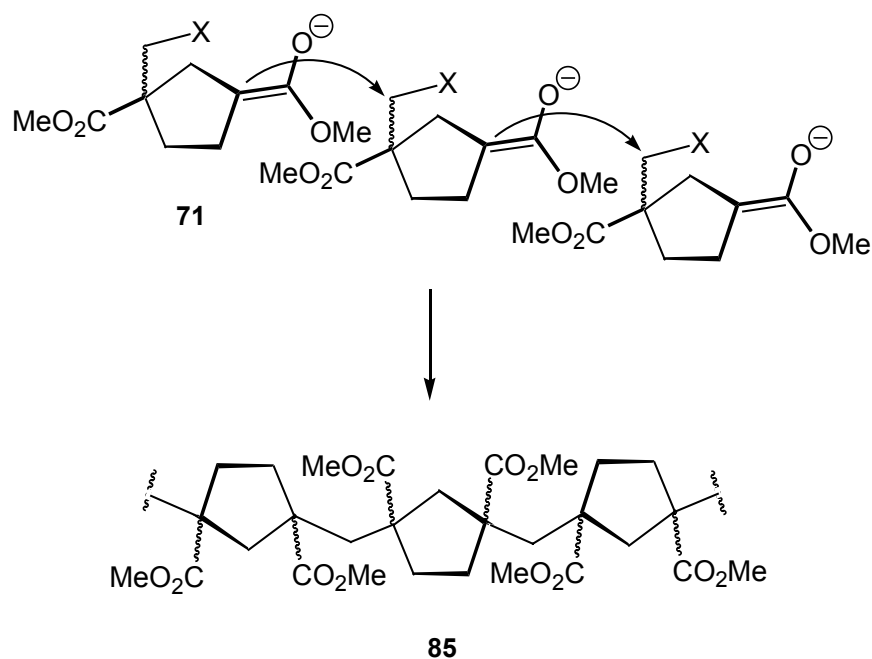


Abb.4: Schematische Darstellung der intermolekularen Reaktion zwischen den Enolaten **71**

In Abbildung 4 ist nur eine prinzipielle Darstellung der Verknüpfung der Enolate **71** dargestellt. Wahrscheinlicher sind wohl hauptsächlich die Alkylierungen innerhalb höherer Aggregate, in denen die Enolate **71** offenbar eine definierte Position zueinander einnehmen. Über eine Anzahl der monomeren Einheiten in **85** kann keine Aussage getroffen. Weitere Untersuchungen zur Bildung solcher Oligomere waren aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Bezüglich der Bildung des zweifach alkylierten Esters **72** liegt die Vermutung nahe, daß dieser durch die zu schnelle Zugabe des Alkylierungsmittels Diiodmethan entstanden sein könnte. Bei allen Versuchen wurde das Reagenz über einen Zeitraum von ca. 10-15 Minuten zugetropft. Um der Bildung des Bicyclus' **58** mehr Zeit zu geben wurde das Alkylierungsmittel über einen Zeitraum von eineinhalb Stunden mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugetropft. Die anderen Bedingungen wurden wie unter 2A gewählt (Tab. 4). Leider konnte keine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit von der Zugabe des Reagenz' festgestellt werden. **58** wurde mit einer Ausbeute von 22% isoliert.

Hinsichtlich des Experimentes 2C (Tab. 4) wurden allerdings einige Verbesserungen erarbeitet. Eine Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Alkylierungsmittels Diiodmethan konnte nicht beobachtet werden, insofern mehr als 2.0 Äquivalente eingesetzt wurden. Jedoch wurde eine Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Cosolvens' festgestellt. Die besten Ergebnisse zeigten

sich bei Gebrauch von 4.0 Äquivalenten HMPT. Eine Erhöhung darüber hinaus brachte keine signifikanten Verbesserungen mehr und wurde aus gesundheitlichen Gründen vermieden.

Tab.5: Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Cosolvens

Menge an HMPT in Äquivalenten	2.0	4.0	8.0
Ausbeute in %	24	30	32

Wurde das Alkylierungsmittel Diiodmethan bei Temperaturen oberhalb -78°C zugegeben, konnte ebenfalls eine Verbesserung der Ausbeuten erzielt werden. Die besten Resultate wurden in einem Temperaturbereich zwischen -25 bis 0°C erhalten. Die weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur hatte wieder eine Verschlechterung der Ausbeute zur Folge.

Tab.6: Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Temperatur bei Zugabe von Diiodmethan in $^{\circ}\text{C}$	-78	$-25 - 0$	Raumtemperatur
Ausbeute in %	30	37	19

Die deutlichste Abhängigkeit bei der Eintopf-Cyclisierung zeigte sich bei Variation der eingesetzten Menge Substrat. Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, zeigt diese Reaktion ein eindeutiges upscaling-Problem. Sind die verwendeten Mengen deutlich größer als 1.0 g, sinkt die Ausbeute der Reaktion auf inakzeptable Werte. Bei allen Versuchen wurden die anderen Bedingungen konstant gehalten. Für die Bildung des Bisenolates **79** wurden 2.1 Äquivalente LDA und 4.0 Äquivalente HMPT verwendet. Die Zugabe des Alkylierungsmittels erfolgte bei 0°C . Alle Versuche wurden mehrfach durchgeführt. Die in Tabelle 7 angegebenen Werte sind die Maximalwerte bei Konstanz aller anderen Bedingungen. Bei Verwendung von 2 g Substrat wurde bei einem Versuch eine Ausbeute von 58% erzielt. Dieser Ausreißer konnte allerdings nicht wieder reproduziert werden.

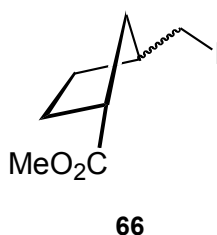
Tab.7: Abhängigkeit von der Menge Substrat, * einmaliger Versuch

Menge an eingesetztem Substrat in g	0.5	1	2	4	8
Ausbeute in %	46	39	37 (58)*	18	< 10

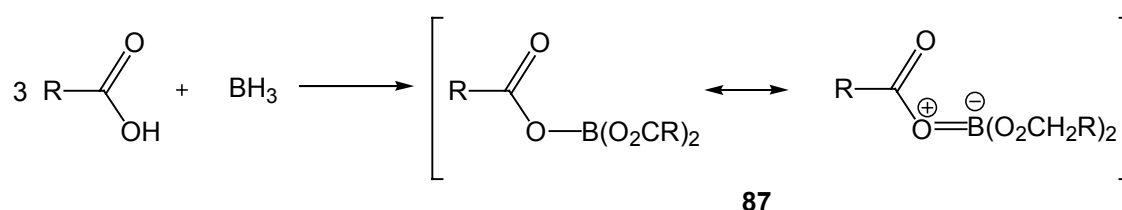
Die Ergebnisse der Tabellen 4 bis 7 zeigen, daß die Generierung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** durch die zweifache Alkylierung eines Bisenolates generell möglich ist. Sie zeigen aber auch, daß es sich hierbei um eine Reaktion handelt, die sehr empfindlich auf die Änderung vieler Parameter reagiert. Der größte Nachteil ist dabei in dem kleinen Maßstab zu suchen, in dem ausschließlich akzeptable Ausbeuten erreicht werden.

II.2.3 Versuche zur Darstellung einfach substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane

Wie eingangs erwähnt, sollte ebenfalls die Darstellung einfach substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane Teil dieser Arbeit sein. Auch hier wurde die Strategie der intramolekularen Alkylierung von Ester-Enolaten gewählt. Dazu war die Synthese des Iodids **66** notwendig.



Die Darstellung von **66** ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Hierbei konnte ebenfalls wieder auf den in großen Mengen erhältlichen Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** zurückgegriffen werden. Diester **59** wurde mit einem Äquivalent KOH mit Ausbeuten bis 76% in Methanol partiell verseift. Der Halbester **86** wurde in genügender Reinheit als Diastereomerengemisch isoliert, daß er direkt in der nächsten Synthese eingesetzt werden konnte. Um Carbonsäuren in Gegenwart von Carbonsäureestern chemoselektiv zu reduzieren ist die Umsetzung mit dem Boran-Dimethylsulfid-Komplex die Methode der Wahl. Initialschritt ist hier die Bildung eines Triacylborats **87** in einer Säure-Base-Reaktion. Dieses gemischte Anhydrid zeigt eine höhere Carbonylaktivität und kann von einem weiteren Äquivalent Boran selektiv reduziert werden. Der Alkohol **88** wurde mit Ausbeuten bis zu 76% als Diastereomerengemisch isoliert. Eine spontane Reaktion des *syn*-Isomers zum Lacton **89** wurde bei dieser Reaktion nicht beobachtet.



Im letzten Schritt wurde aus dem Alkohol **88** das Iodid **66** generiert. Die Umsetzung mit Iod und Triphenylphosphan in Methylchlorid ergab das Iodid mit moderaten Ausbeuten bis 46%. Diese konnten auch durch Verlängerung der Reaktionszeit nicht verbessert werden. Die Verbindung wurde als Diastereomerengemisch nach Säulenchromatographie isoliert. Eine Trennung der Isomere war nicht notwendig, da die Chiralität am Kohlenstoff C1 durch die Enolat-Bildung aufgehoben wird. Die Synthese von **66** ist in Abbildung 5 wiedergegeben.

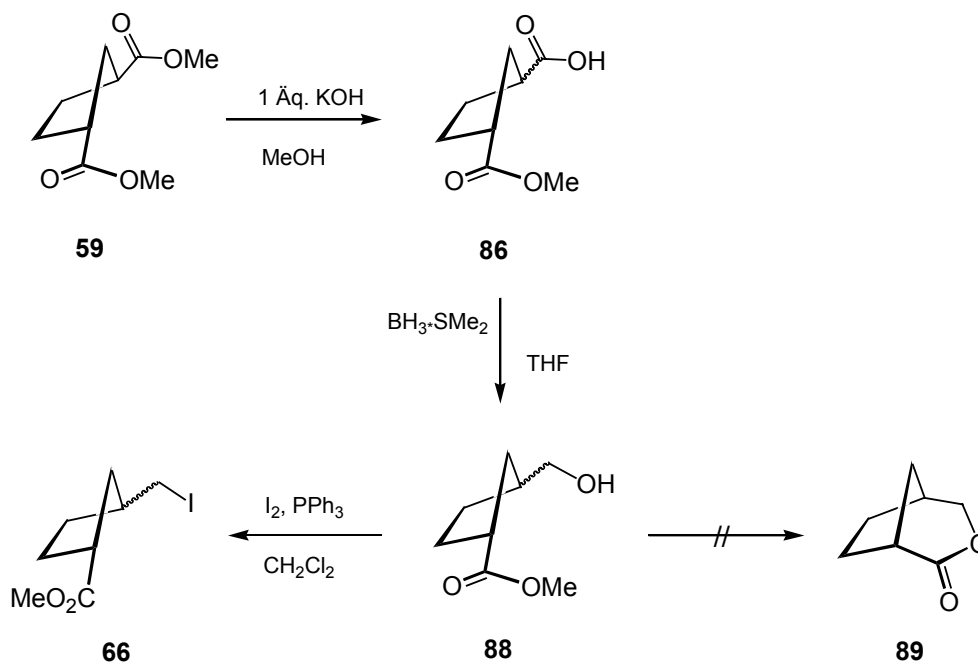
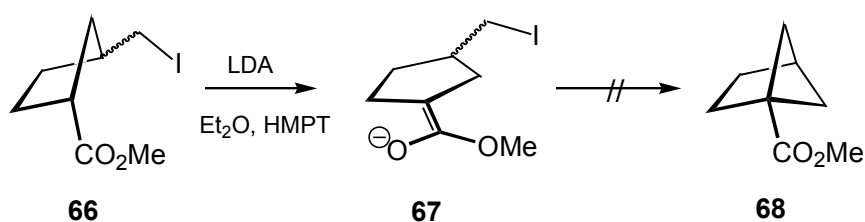


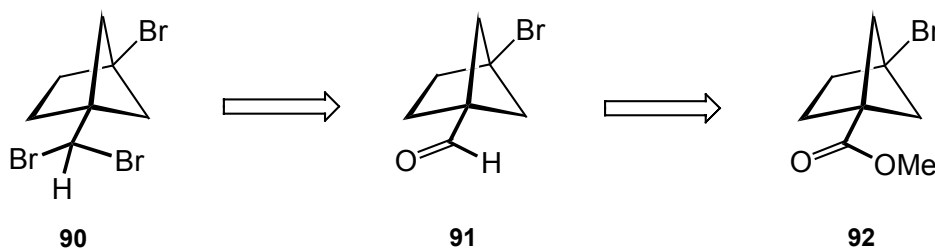
Abb.5: Synthese von 3-(Iodmethyl)cyclopentan-1-carbonsäuremethylester **66**

Die Cyclisierung des Enolats **67** nach Deprotonierung von **66** mit 1.2 Äquivalenten LDA in Diethylether blieb leider erfolglos. Daran konnte auch die Zugabe von 4.0 Äquivalenten HMPT nichts ändern. In beiden Fällen wurde leicht verunreinigtes Edukt **66** zurückgewonnen. Verglichen mit den Ergebnissen zur Darstellung des Bicyclus' kann evtl. das Fehlen der zweiten Esterfunktion für den Mißerfolg verantwortlich gemacht werden. Möglicherweise kann durch diese zweite Gruppe das Enolat in einer Konformation stabilisiert werden, die die Cyclisierung begünstigt.



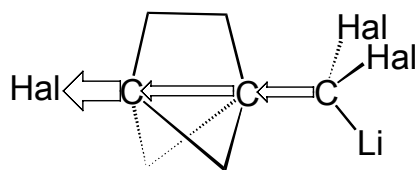
II.3 Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan 90 als geeigneter Vorläufer carbenoider Umlagerungen

Wie schon von *Herpich*^[20] und *Ströter*^[21] gezeigt, bieten sich geminale Dihalogenide als Vorläufer für Carbenoide an. Die Acidität des Dihalogogenmethylprotons ist hoch genug und zur Metallierung bieten sich vor allem Amidbasen an. Ziel war es, ein entsprechendes Dihalogenid in α -Position zum Brückenkopfatom aufzubauen. Wie zu Anfang bereits erwähnt, ist die Darstellung solcher Dihalogenide via radikalischer Addition nicht möglich. Retrosynthetisch betrachtet können geminale Dihalogenide aus Ketonen bzw. Aldehyden erhalten werden. Während für Ketone Chlorierung und Bromierung gleichermaßen etabliert ist, gestaltet sich bei Aldehyden die Chlorierung ungleich schwieriger. Aber auch für die Bromierung sind nur wenige Methoden mit genügenden Ausbeuten bekannt.^[47]

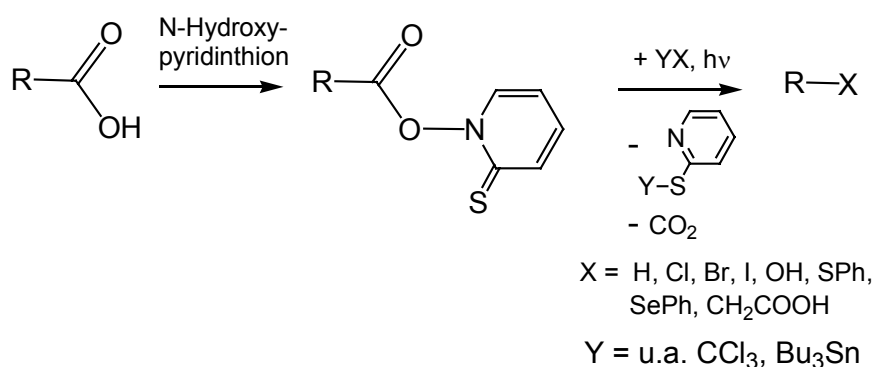


Die Möglichkeiten Aldehyde aus Estern zu gewinnen sind vielfältig und sollen hier nicht im einzelnen besprochen werden.

Die Vorteile, in Position C1 ein Bromatom einzuführen, liegen auf der Hand: geringere Flüchtigkeit vereinfachen die Synthesen der Zwischenstufen, ein zusätzliches Schweratom begünstigt zum einen die Kristallisation und Strukturlösung möglicher Abfangprodukte, vereinfacht zum anderen die Kopplungsmuster der ¹H-NMR-Spektren. Des Weiteren kann ein in 4-Position befindliches Halogen aufgrund der besonderen Struktur des Bicyclo[2.1.1]hexans einen negativ induktiven Einfluss geltend machen. Dieses Phänomen wurde vor allem am Bicyclo[1.1.1]pentan und seinen Derivaten untersucht und diskutiert. *Gleiter* und *Szeimies* konnten mittels Photoelektronenspektroskopie an speziell substituierten Bicyclo[1.1.1]pentanen zeigen, daß die unmittelbare Nachbarschaft der Brückenköpfe zu einer Aufspaltung der Orbitalniveaus ihrer Substituenten führt. Wird sie bei größeren Bicyclen wie Bicyclo[2.2.1]heptan und Bicyclo[2.2.2]octan nur noch in geringfügigerem Maße gefunden, sollte sie beim Bicyclo[2.1.1]hexan noch recht deutlich vorhanden sein.^[48] Der Abstand der Brückenköpfe ist hier mit durchschnittlich 1.98 Å nur um 0.11 Å länger als im Bicyclo[1.1.1]pentan.

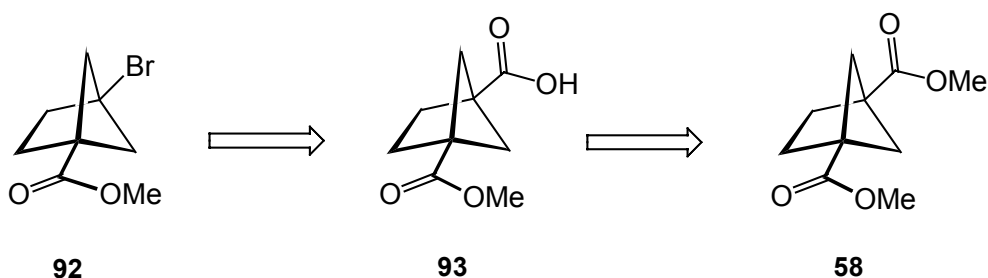


Die Konsequenz aus der geringeren Distanz zwischen den Brückenköpfen ist eine deutliche Wechselwirkung "through-space", d. h. ein elektronegativer Substituent wie Brom übt seinen negativ induktiven Effekt durch den Raum aus und bewirkt dadurch eine stärkere Polarisierung am carbenoidischen Zentrum. Resultat ist eine leichtere α -Eliminierung der Salzkomponente MBr (M = Li, Na) sowie eine höhere Partialladung und damit eine erhöhte Elektrophilie des Carbonszentrums.

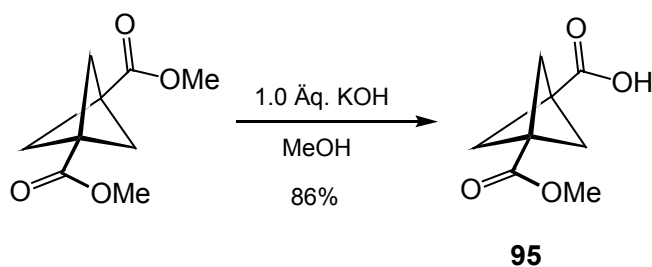


Zur Decarboxylierung von Carbonsäuren unter Aufbau neuer Funktionalitäten hat sich die *Barton-II*-Reaktion bewährt. Der radikalische Abbau von Thiohydroxamsäureestern, initialisiert durch die Photolabilität der N-O-Bindung und forciert durch Aromatisierung des Pyridins und Entropieerhöhung, gestattet die Einführung einer ganzen Reihe von neuen Substituenten.^[49,50]

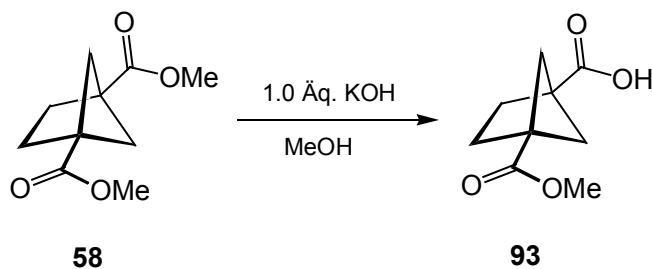
Neben den Elementen Wasserstoff, Chlor, Brom und Iod lassen sich ebenfalls Hydroxygruppen, Schwefel- und Selenether einführen.^[51] Selbst bei der Homologisierung von Carbonsäuren wird die *Barton-II*-Reaktion in den letzten Jahren immer häufiger verwendet. Mit der Einführung eines Bromsubstituenten stellt die *Barton*-Decarboxylierung eine echte Alternative zur *Hunsdiecker*-Reaktion^[52] dar, welche aufgrund der oft mäßigen Ausbeuten heute nur noch eine geringe Anwendung in der organischen Synthese findet.



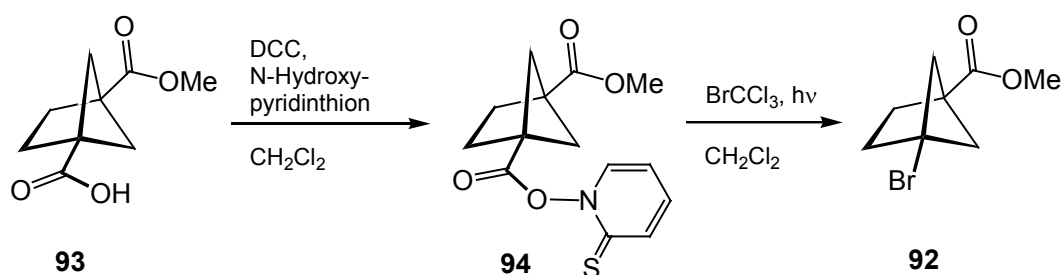
Schlüsselschritt der gesamten Synthese ist die Aufhebung der Symmetrie im bifunktionellen Bicyclo[2.1.1]hexan **58**. Bei einem Diester mit geringem Abstand der funktionellen Gruppen zueinander bietet sich die partielle Verseifung eines Esters an. Diese wurde bereits von *Michl*^[53] erfolgreich bei der Herstellung von Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure-1-methylester **95** angewendet. Bei Gebrauch von nur 1.0 Äquivalenten Kaliumhydroxid ließ sich der Monoester **95** mit einer Ausbeute von 86% erhalten.



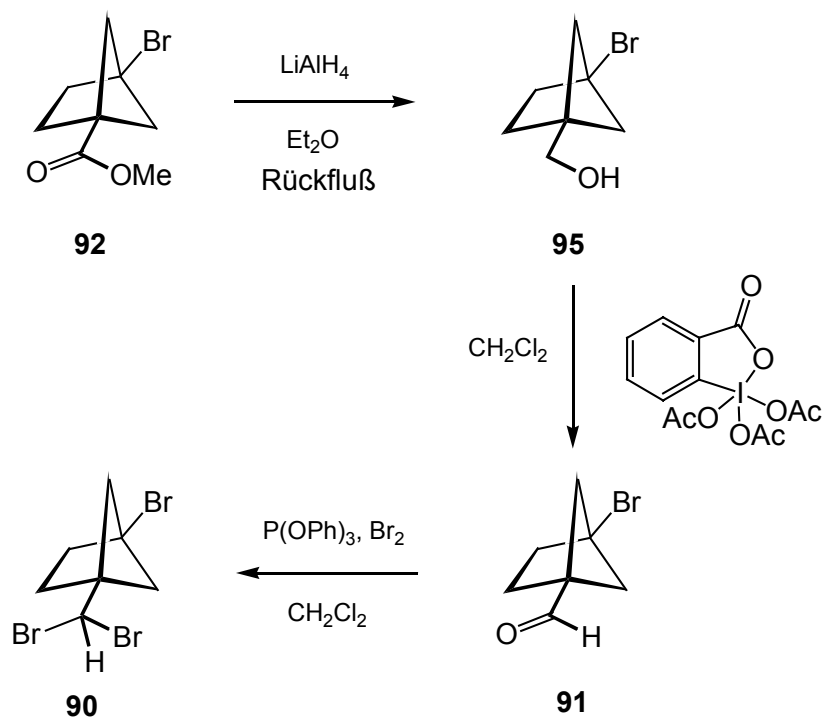
In analoger Weise wurde mit dem Diester **58** verfahren. Durch langsame Zugabe einer Lösung von 1.0 Äquivalenten Kaliumhydroxid in Methanol mittels einer Spritzenpumpe konnte **58** in den Halbester **93** überführt werden. Die Ausbeute der Halbverseifung betrug 78 %. Das Vorhandensein einer negativen Ladung verhindert, vorausgesetzt die Zugabe der Base erfolgt langsam, die Verseifung der zweiten Estergruppe durch ein weiteres Hydroxid-Ion.



Der Halbester **93** wurde nach Aktivierung durch Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) unter Lichtausschluß mit N-Hydroxypyridinthion in den *Barton*-Ester **94** überführt. Die extreme Lichtempfindlichkeit der N–O-Bindung erfordert einen raschen Umsatz dieser Verbindungsklasse. Der *Barton*-Ester **94** wurde in Gegenwart von Bromtrichlormethan unter Belichtung mit einer 250 W-Wolframlampe zum Bromid **92** abgebaut. Die charakteristische tiefgelbe Farbe des Esters **94** verblasste mit fortschreitender Reaktion, was als Indiz für das Abklingen der Reaktion zu werten ist.



Die Reduktion des 4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylesters **92** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether ermöglichte die Generierung des Carbinols **95** in Ausbeuten bis zu 96%. Da es sich beim Reaktionszentrum um eine Neopentylposition handelt, war ein ein- bis zweistündiges Erhitzen der Suspension am Rückfluss erforderlich. 4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbinol **95** ließ sich durch Oxidation mit dem *Dess-Martin*-Periodinan-Reagenz^[54] mit guten Ausbeuten in den Aldehyd **91** überführen. Die geringe Beständigkeit des Aldehyds erforderte den unverzüglichen Einsatz in der nächsten Reaktion. Im finalen Schritt, der geminalen Dibromierung, wurde auf eine in den 90iger Jahren von *Hoffmann* und *Bovicelli* entwickelte Methode zurückgegriffen.^[55] Mittels Triphenylphosphit und Brom konnte aus dem Aldehyd **91** mit guten Ausbeuten bis zu 75 % 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan **90** gewonnen werden.



Die Struktur von 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan **90** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

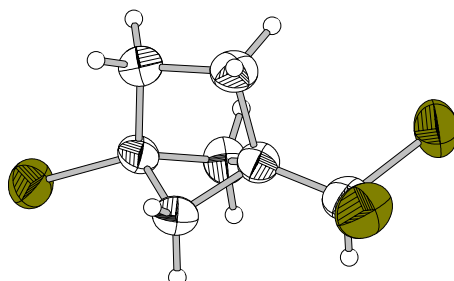


Abb.6: ORTEP-Darstellung von 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan **90**

II.4 Erzeugung und Folgereaktion von 4-Brom-1-(dibrommethylnatrium)-bicyclo[2.1.1]hexan **104**

II.4.1 Einführung

Über die Darstellung des ersten 1-Norbornens berichteten *Keese* und *Krebs* bereits im Jahre 1971 (Abb. 5).^[56,57] Ausgehend von verschiedenen 1,2-dihalogenierten Bicyclo[2.2.1]heptanen **96a-c** gelang den Autoren nach Alkylolithium-induziertem Halogen-Metall-Austausch die β -Eliminierung zum Bicyclo[2.2.1]hept-1-en **97**. In Gegenwart von Furan als Dien konnte dieses als Diels-Alder-Addukt in Form der Stereoisomeren **98a** und **98b** mit Ausbeuten zwischen 16 bis 62% isoliert werden. Durch elektrochemische Reduktion von 1,2-dihalogenierten Norbornanen gelang der Arbeitsgruppe um *Keese* ebenfalls der Nachweis der Existenz dieser hochreaktiven Spezies. Auch in diesem Fall konnte die Generierung dieses instabilen anti-Bredt-Olefins durch [4+2]-Cycloaddition mit Furan nachgewiesen werden. Es wurden ebenfalls die Diastereomere **98a** und **98b** isoliert. Beiden Experimenten ist die Beobachtung höhermolekularer Verbindungen der Summenformel $C_{14}H_{20}$ unbekannter Struktur gemeinsam. Über die Aufklärung dieser Verbindungen wurde in den darauffolgenden Jahren leider nichts berichtet, jedoch liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um Dimere des 1-Norbornens handelt, die formal durch [2+2]-Cycloaddition entstanden sein könnten. Eine differenzierte Strukturaufklärung dieser Nebenprodukte gelang leider nicht. Die wichtigsten Arbeiten von *Keese* und Mitarbeitern sind in Abbildung 7 zusammengetragen.

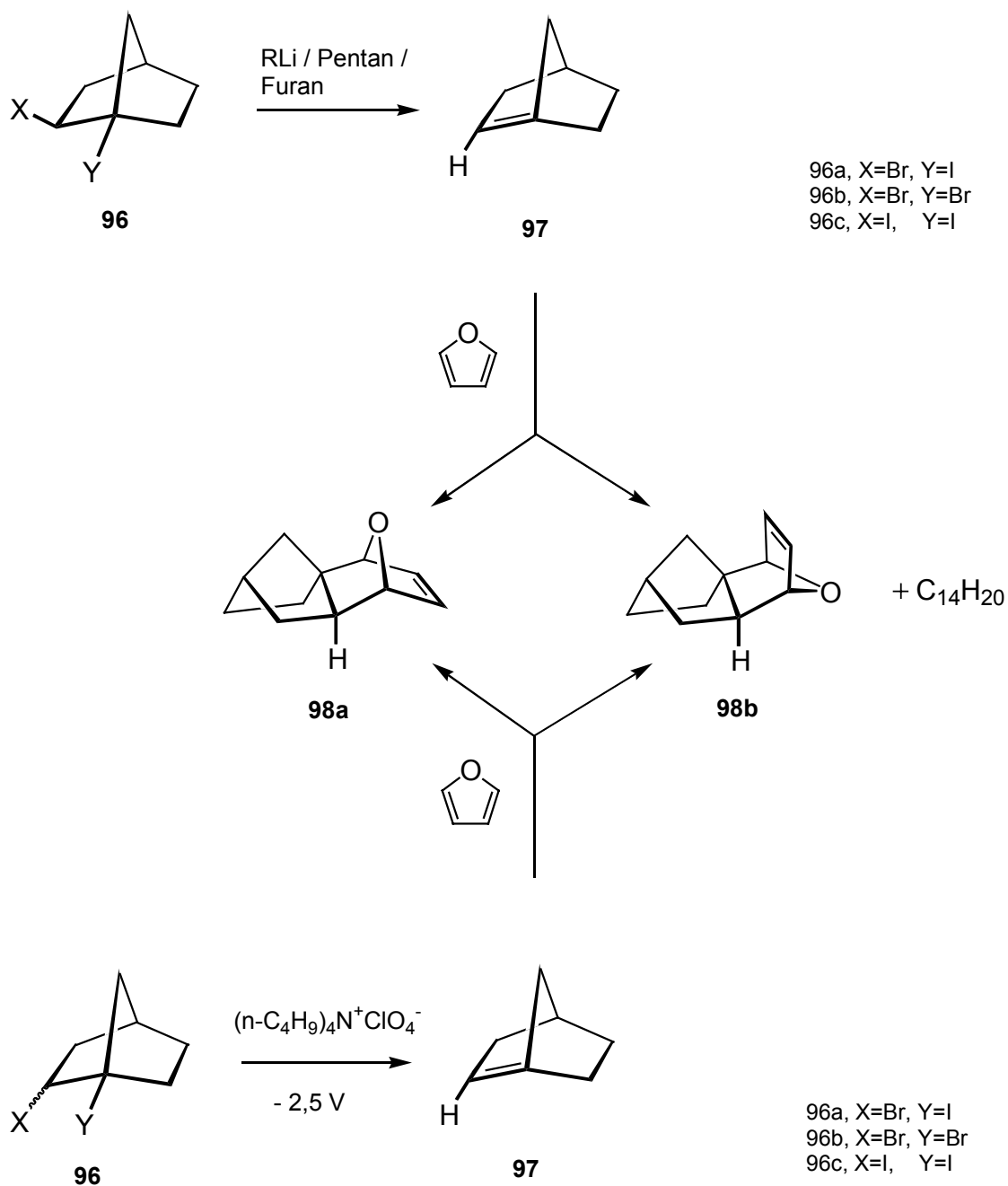


Abb.7: Darstellung von 1-Norbornen nach Keese et al.^[56,57]

II.4.2 Theoretische Vorbetrachtungen

Bei Erzeugung von Carbenzentren in Nachbarschaft zu unsymmetrischen Brückenkopf-Atomen, d. h. zu Brückenköpfen, von denen unterschiedlich lange Brücken ausgehen, wie es bei Carben **99** der Fall ist, müssen unterschiedliche Ringerweiterungen in Erwägung gezogen werden. Abschätzungen bezüglich der Stabilität der resultierenden Brückenkopf-Olefine gestatten nur unzureichende Vorhersagen. Als wesentlich zuverlässiger gelten Berechnungen der relativen Energie einschließlich der durchlaufenen Übergangszustände. Das Energieprofil nach Rechnungen von *Szeimies* auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-311G(d)-Niveau ist in Abbildung 8 wiedergegeben.^[58] So wurden im Falle des Bicyclo[2.1.1]hexylcarbens **99** für die Aktivierungsenergie der Erweiterung des Vierrings (Weg *a*) zum 1-Norbornen **101** 2.3 kcal/mol erhalten. Die Barriere für die Bildung eines Bicyclo[3.1.1]hept-1(2)-ens **100** nach Weg *b* liegt um ca. 5 kcal/mol höher. Wenn auch beide Reaktionspfade mit -39.3 bzw. -34.2 kcal/mol stark exotherm sind, scheint Weg *a* bevorzugt zu sein.

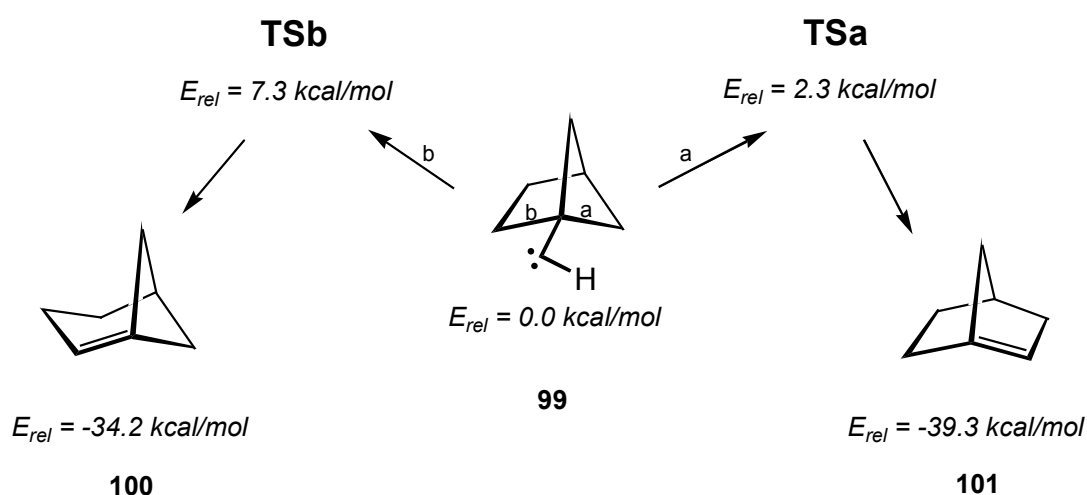


Abb.8: Energieprofil der Umlagerung von Carben **99** auf Basis von B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-311G(d)-Niveau^[58]

Des Weiteren stellt sich bei Kenntnis der Arbeiten von *Szeimies* und *Jones*, die in der Einleitung kurz besprochen wurden^[18,22,23], die Frage nach dem weiteren Verhalten von 1-Norbornen **101**. Wird es sich ausschließlich in einer gezielten Abfangreaktion nachweisen lassen, werden eine Stabilisierung durch Umlagerung und entsprechende Folgereaktionen zu beobachten sein, oder wird sogar die Bildung von Dimeren der Summenformel $C_{14}H_{20}$, wie schon von *Keese* erwähnt, stattfinden? Eine theoretische Einschätzung des Verhaltens von 1-Norbornen **101** bezüglich der Möglichkeiten einer intramolekularen Reaktion konnte vier Jahre zuvor *Szeimies* geben.^[58] Dem Brückenkopf-Olefin **101**

(Abb. 9) stehen zwei Wege der Umlagerung zur Verfügung. Mit einer Aktivierungsenergie von 22.3 kcal/mol sollte die Umlagerung zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-ylidencarben **103** einseitig bevorzugt sein. Der Weg zum Bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidencarben **102** hingegen führt über einen Übergangszustand von 42.5 kcal/mol. Die Bildung dieses Carbens mit einer relativen Energie von 24.6 kcal/mol ist stark endotherm.

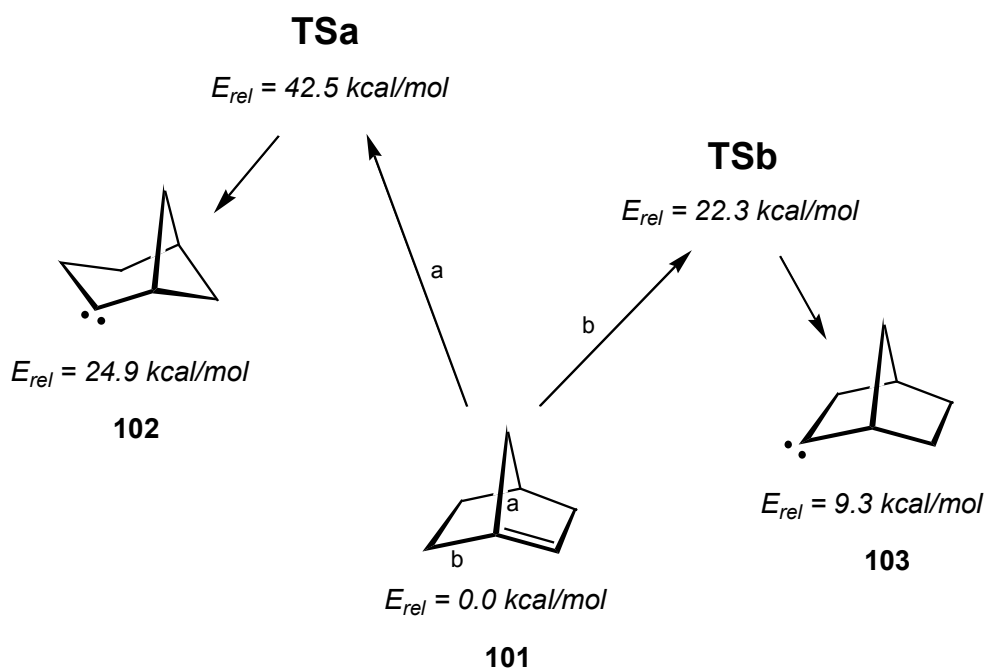


Abb.9: Energieprofil der Umlagerung von 1-Norbornen auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau^[58]

Dennoch sollten mit den oben gezeigten Aktivierungsbarrieren die Olefin-Carben-Umlagerungen erst bei extremen Reaktionsbedingungen, z. B. bei denen einer Gasphasenpyrolyse, ermöglicht werden. Typische Reaktionstemperaturen für das Arbeiten mit Amidbasen liegen im Bereich von -78°C bis Raumtemperatur. In Anlehnung an die Ergebnisse von Keese^[56,57] ist es wahrscheinlich, auch unter diesen Bedingungen keine sekundären Umlagerungsprodukte zu beobachten.

II.4.3 Erzeugung und Folgechemie von 2,4-Dibrombicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en **106**

Das Tribromid **90** wurde bei -25°C in wasserfreiem Diethylether vorgelegt und langsam mit 1.2 Äquivalenten einer Lösung von Natriumhexamethyldisilazid zu **104** metalliert. Nach Bildung des (4-Brombicyclo[2.1.1]hexyl)bromcarbens **105** und Ringerweiterung zu 2,4-Dibromnorboren-1(2)-en **106** wurden in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran **107** die diastereomeren Diels-Alder-Addukte **108a** und **108b** mit einer Gesamtausbeute von 44% erhalten (Abb. 10).

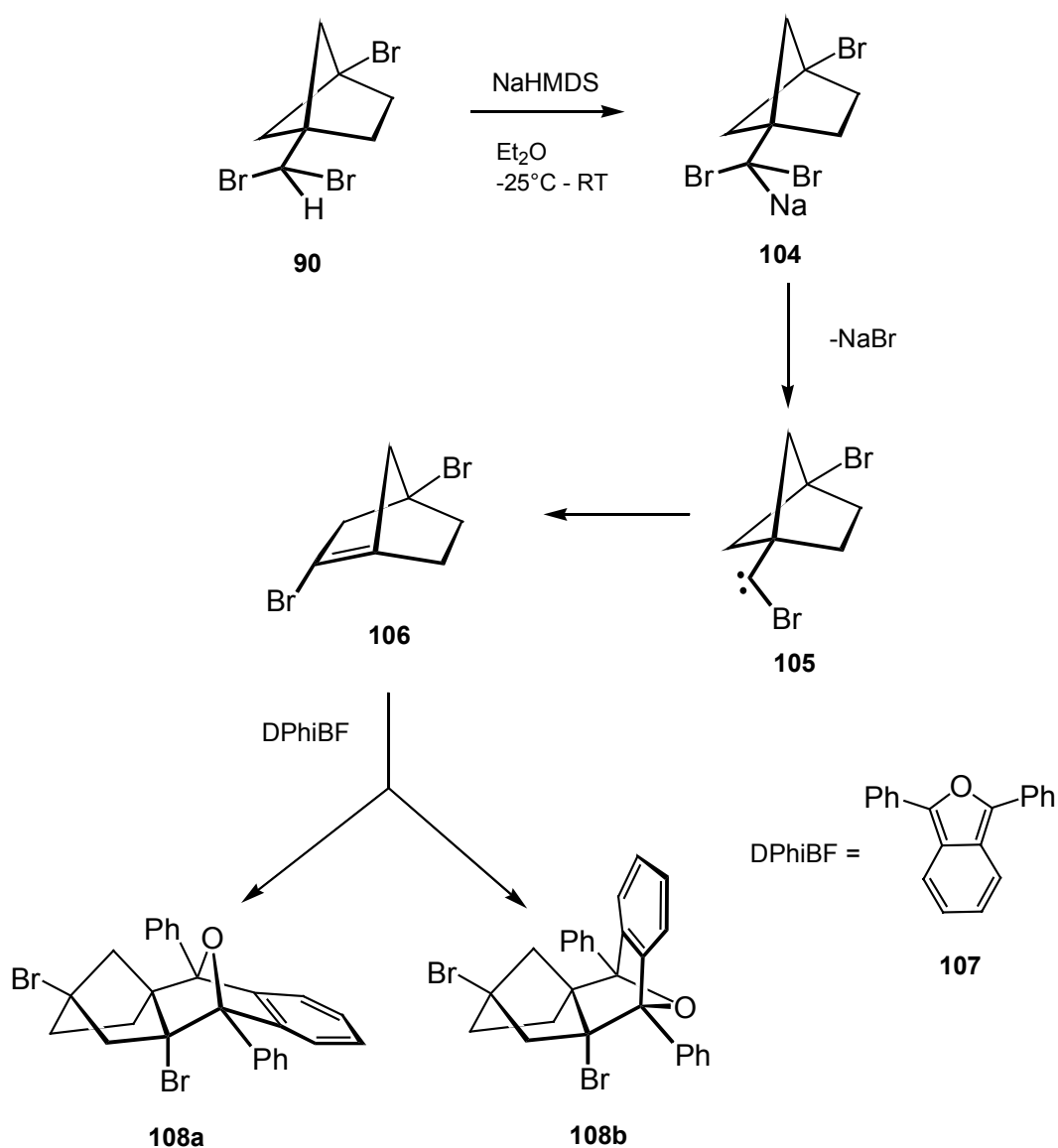


Abb.10: Umlagerung von (4-Brombicyclo[2.1.1]hexyl)bromcarben **105**

Das Verhältnis der isolierten Stereoisomere **108a** und **108b** betrug 3.3 : 1. Die Strukturen der Addukte **108a** und **108b** konnten durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden.

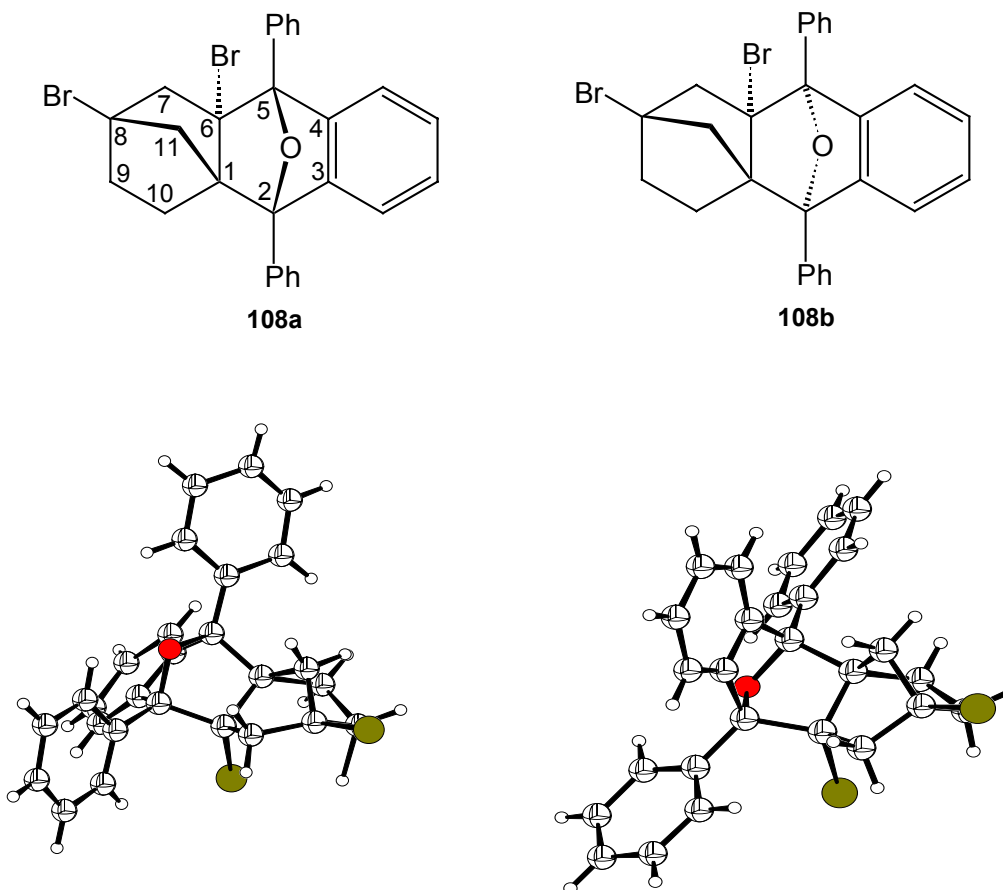
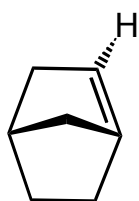


Abb.11: ORTEP-Darstellung der Diels-Alder-Produkte **108a** (links) und **108b** (rechts)



109endo

Von entscheidender Bedeutung ist die Stellung des Brom-Substituenten an Position C-6 der Norbornan-Käfigs von **108a** und **108a**. In beiden Fällen ist dies die endo-Position, wie aus den Röntgenstrukturen in Abbildung 11 eindeutig ersichtlich. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Resultat der Rechnungen von *Szeimies*. Einzig die endo-Konfiguration **109endo** des pyramidalisierten Brückenkopf-Olefins stellt ein Minimum auf der Hyperfläche dar.^[58]

Mit diesen ausschließlich isolierten Verbindungen **108a** und **108b** kann ebenfalls das Übereinstimmen von Rechnungen und Experiment gezeigt werden. Wie in den Vorbetrachtungen diskutiert, wurde keine Ringerweiterung zum anti-Bredt-Olefin **100** beobachtet. Eine weitere Umlagerung zum 1,4-Dibrombicyclo[2.1.1]hept-2-yliden, einem Derivat von **103**, sowie das Auftreten der von Keese beschriebenen Dimeren der Summenformel $C_{14}H_{20}$, konnten ebenfalls nicht bestätigt werden. Die Strukturen dieser Diels-Alder-Addukte gestatten die Diskussion von *longrange*-Kopplungen (auch *W*-Kopplungen genannt) im Norbornan-Gerüst anhand der entsprechenden 1H -NMR-Spektren. So erfährt das Signal des *endo*-ständigen Protons an C-7 eine Aufspaltung von 13.7 Hz durch die geminale Kopplung zum *exo*-ständigen Proton. Eine weitere Aufspaltung resultiert aus der *longrange*-Kopplung zum *exo*-Proton an C-11. Diese Kopplung ist wesentlich kleiner und beträgt 3.8 Hz. Charakteristisch für das endosubstituierte Benzofuran **108b** ist die Verschiebung des Signals des einen an C-11 befindlichen *endo*-Protons. Wie aus Abbildung 12 ersichtlich ist, erfährt das Protonensignal, beeinflusst durch den Ringstrom des Phenylrings, eine deutliche Hochfeldverschiebung in den Bereich von 0.6 ppm. Im Vergleich dazu ist das 1H -Signal des exosubstituierten Diels-Alder-Adduktes **108a** ohne diesen Einfluß bei 2.3 ppm zu finden.

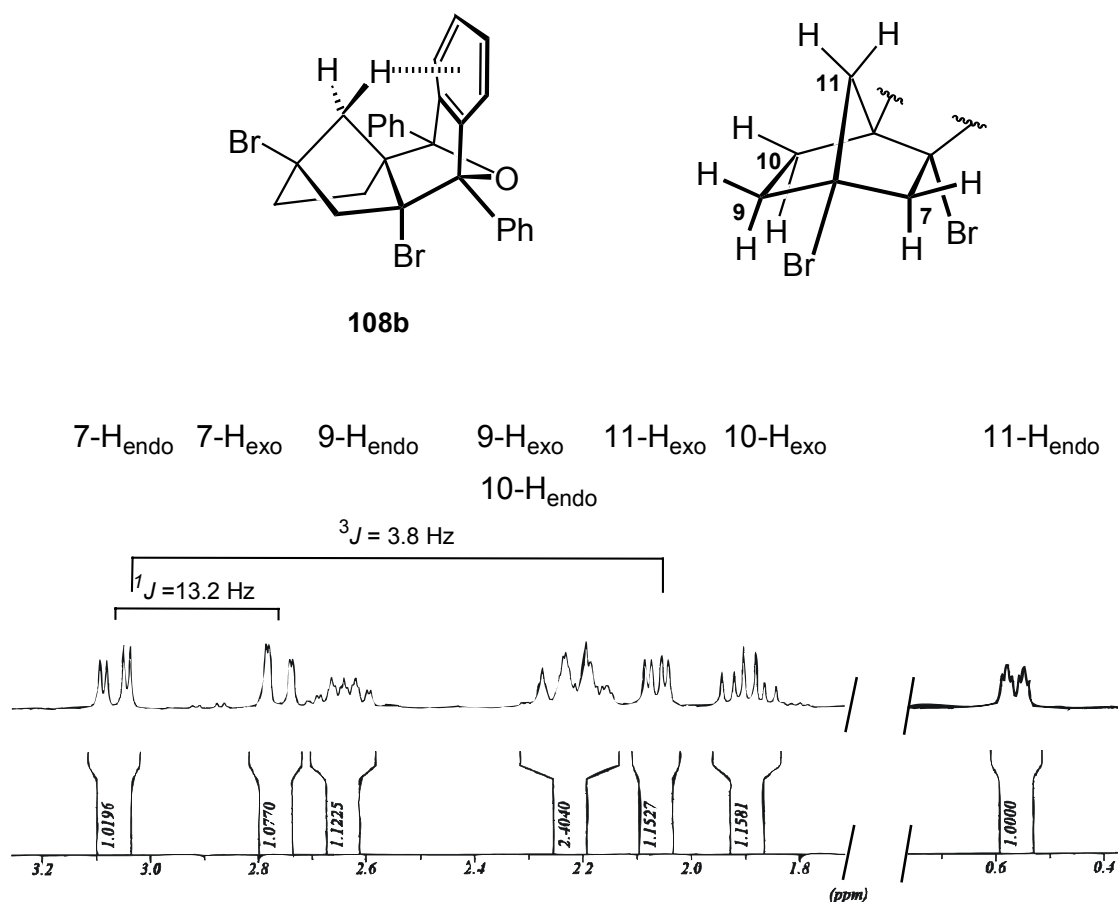
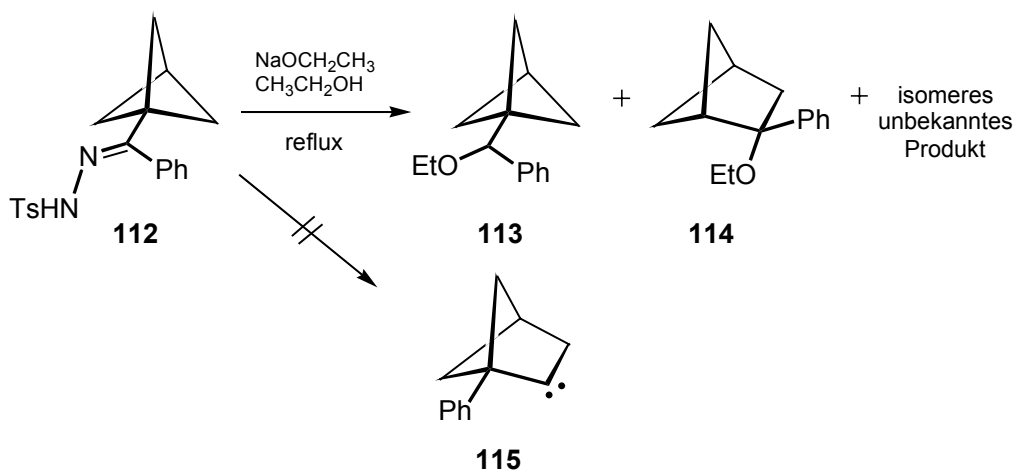
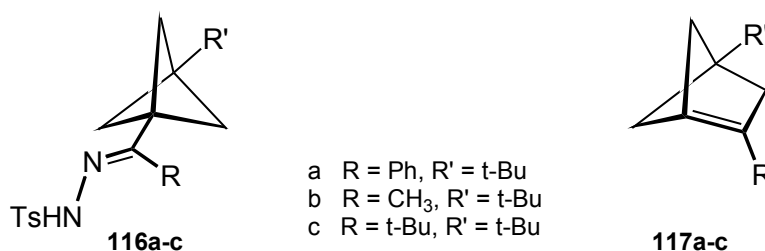


Abb.12: Ausschnitt aus dem aliphatischen Bereich des 1H -NMR-Spektrums von **108b**



Erst durch die Arbeiten von *Jarosch* und *Szeimies* Ende der neunziger Jahre gelang es, das Wesen der Carben-Olefin-Carben-Umlagerung von brückenkopfsubstituierten Bicyclo[1.1.1]pentyl-Carbenen besser zu verstehen.^[17,18] Durch verschiedene Experimente zur Gasphasenpyrolyse unterschiedlich substituierter Diazoverbindungen **116a-c** konnte gezeigt werden, daß auch bei diesen Reaktionen die anti-Bredt-Olefine vom Typ **117** eine Rolle spielen. Unterstützt wurden die Untersuchungen durch DFT-Rechnungen der gesamten Reaktionskaskaden.



Ist bei der Erzeugung von bicyclo[2.1.1]hexyl-substituierten Carbenen **37** unter Bedingungen der Gasphasenpyrolyse auch die über Brückenkopfolefine **118** verlaufende Umlagerung zu einem endocyclischen Carben **119** zu beobachten? Welche Möglichkeiten der Stabilisierung hat dieses sekundäre Carben **119**? Da aufgrund der unter Gasphasenbedingungen herrschenden geringen Konzentrationen wird wie auch schon bei den Experimenten von *Jarosch*^[17,18] die Möglichkeit der Dimerisierung der Carbene auszuschließen sein. Wird einzig ein 1,2-H-shift zum 2-Norbornen **121** eintreten, oder wird anteilig oder sogar bestimmend die Insertion des Carbens **119** zum Nortricyclan **120** zu beobachten sein?

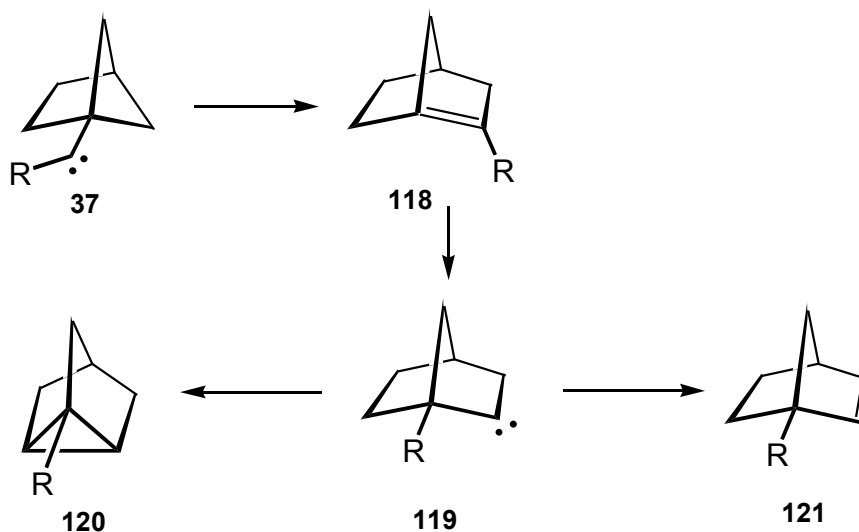
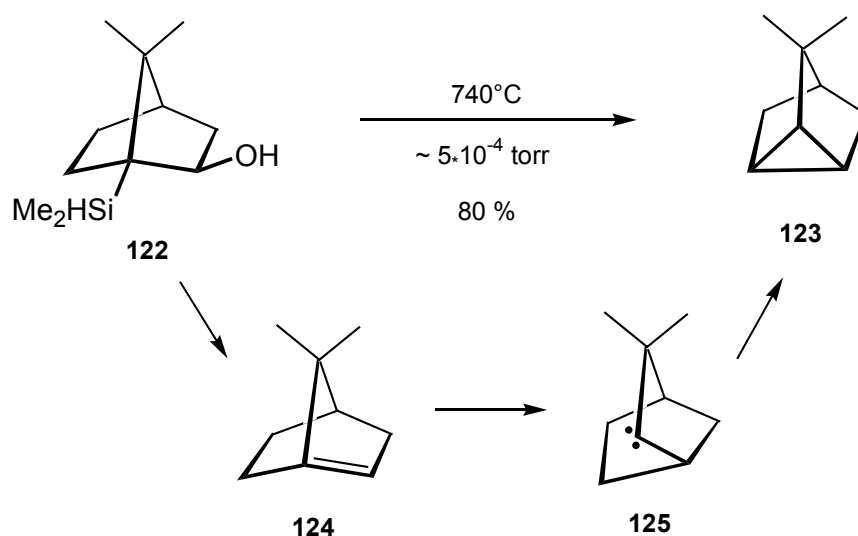
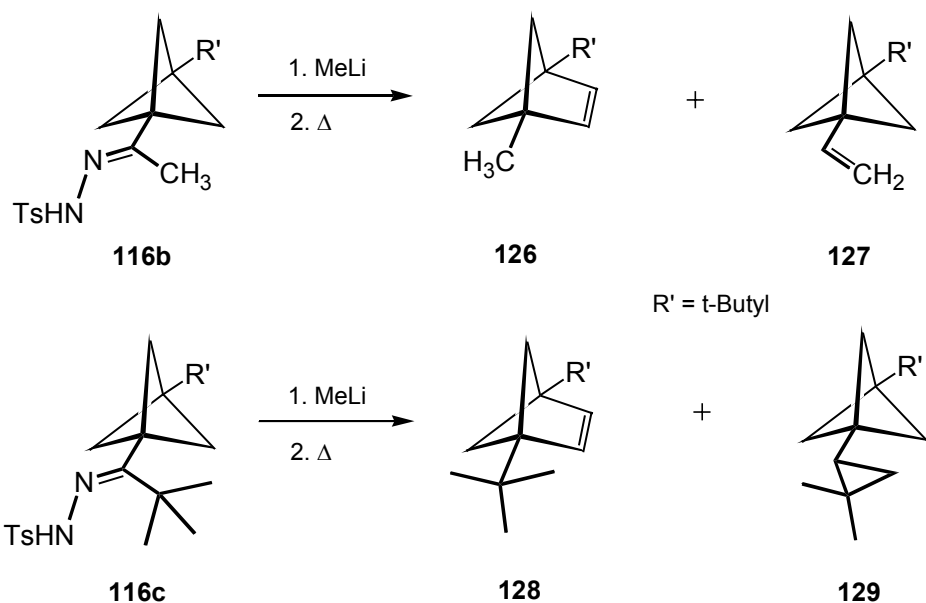


Abb.13: Mögliche Stabilisierungen des Sekundärcarbens **119**

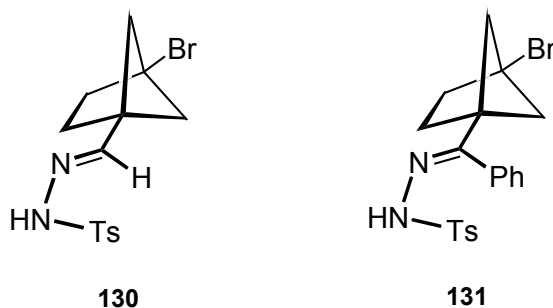
Letzteres würde im Einklang mit den Experimenten von *Barton* und *Yeh* aus dem Jahre 1987 stehen. So konnten sie nach thermisch-induzierter Eliminierung von 1-(1,1-Dimethylsilyl)-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol **122** bei Temperaturen oberhalb 700°C die Bildung des 7,7-Dimethyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans **123** beobachten. Dies steht in Übereinstimmung mit den Erwartungen, daß auch in diesem Fall die Umlagerung des Olefins **124** zum endocyclischen Carben **125** stattfindet, welches in die C-H-Bindung des 6-H_{endo} insertiert.^[59]



Aufgabe war es nun, Bicyclo[2.1.1]hexyl-substituierte Tosylhydrazone zu synthetisieren und diese den Bedingungen der Pyrolyse im Hochvakuum zu unterwerfen. Für die Wahl des Restes R (Abb. 13) konnte auf die Erfahrungen von *Jarosch* zurückgegriffen werden. Bei Erzeugung der Carbene aus den Hydrazonen stehen bei Anwesenheit einer Methyl- bzw. *t*-Butylgruppe in α' -Position dem Carben alternative Reaktionen zur Verfügung. Wie von *Jarosch* berichtet, führte die Zersetzung des Tosylhydrazons **116b** neben dem Olefin **126** auch zum substituierten Ethylen **127**. Ob dafür die Insertion des Carbens in eine benachbarte C–H-Bindung oder eine zu schnelle Zugabe der Alkylolithiumverbindung und damit verbundene zweifache Deprotonierung im Sinne einer *Shapiro*-Reaktion verantwortlich ist, wurde nicht näher geklärt. Eindeutiger hingegen lässt sich das Nebenprodukt der Metallierung und Pyrolyse des Hydrazons **116c** interpretieren. Cyclopropan **129** entstand sehr wahrscheinlich durch Insertion des Carbens in die C–H-Bindung einer der benachbarten Methylgruppen.



Um etwaige Nebenreaktionen auszuschließen, wurden einzig die Tosylhydrazone mit den Resten Wasserstoff **130** und Phenyl **131** zu den Versuchen herangezogen. Die Anwesenheit des Brom-Substituenten am anderen Brückenkopfatom ergab sich aus der Wahl des Eduktes für die Darstellung der Hydrazone (Abschnitt II.5.2).

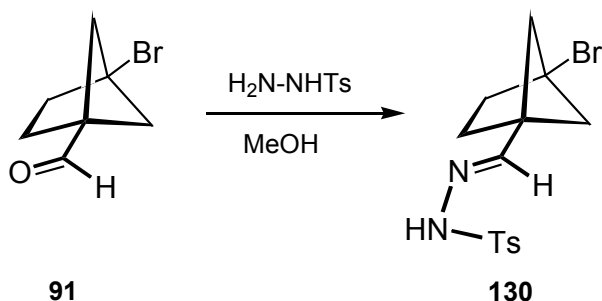


Aus den Tosylhydrazonen lassen sich durch die sogenannte *Bamfort-Stevens*-Reaktion die korrespondierenden Diazoverbindungen erzeugen. Deprotonierung des aziden Hydrazon-Wasserstoffs mittels einer geeigneten Metallbase in aprotischen Lösungsmitteln und anschließender Eliminierung des Metallsulfonats ergibt das Diazoalkan, das beim Erhitzen Stickstoff verliert.

II.5.2 Synthese von N'-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **130**

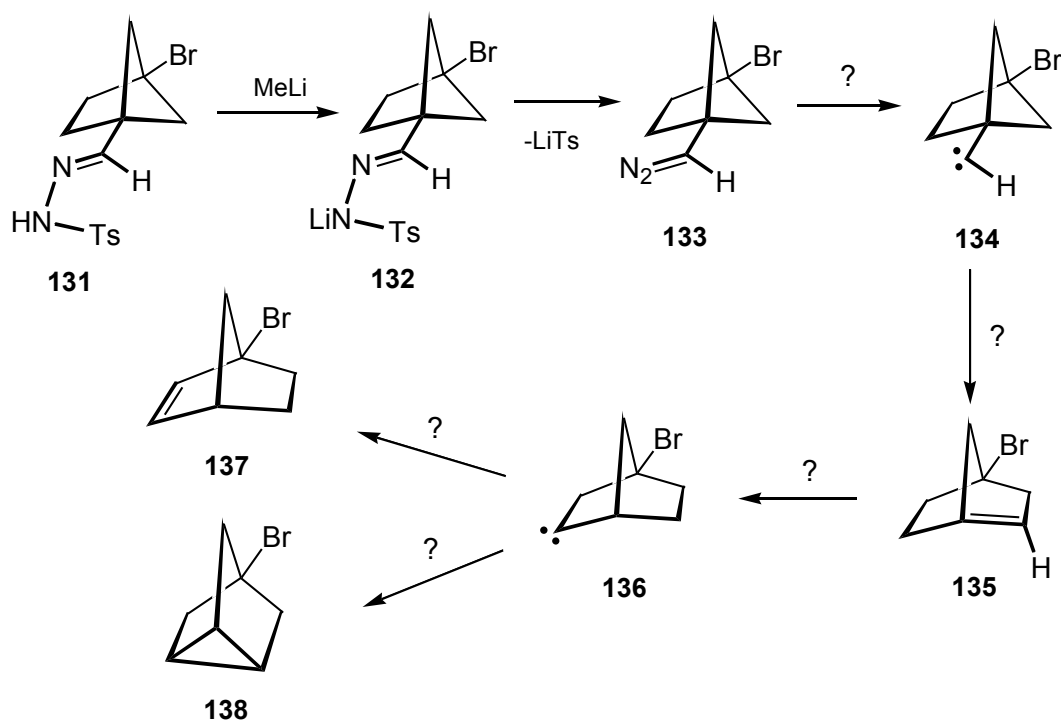
Für die Synthese des Tosylhydrazons **130** wird auf den bereits beschriebenen Aldehyd **91** als Edukt zurückgegriffen. Die Synthese wurde bereits unter Abschnitt II.3 diskutiert. Deswegen wird auch das

in 4-Position vorhandene Bromatom toleriert, wie schon bei den obenstehenden Hydrazonen **130** und **131** gezeigt. Durch Reaktion des Aldehyds **91** mit Tosylhydrazin in methanolischer Lösung ließ sich Tosylhydrazon **130** ohne Probleme darstellen. Dieses konnte mit einer Ausbeute von 62% nach dreitägiger Reaktion isoliert werden.

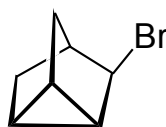


II.5.3 Pyrolyse von 131

Die Deprotonierung und Pyrolyse des Hydrazons **130** im Vakuum erbrachte keine positiven Ergebnisse. Das Hydrazon wurde in wasserfreiem Diethylether bei 0°C mit 1.0 Äquivalenten Methyllithium deprotoniert und anschließend das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Dann wurde das Salz **132** im Hochvakuum getrocknet. Bei Drücken kleiner $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und Temperaturen von 150-180°C wurde das Lithiumsalz pyrolysiert und die leichter flüchtigen Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen.

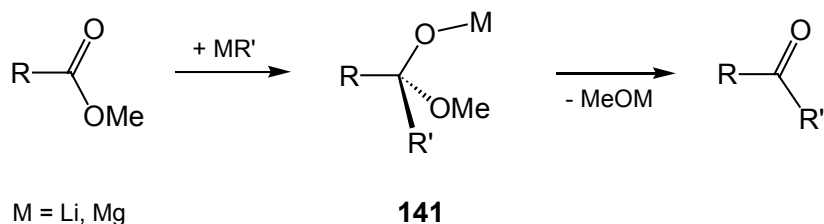
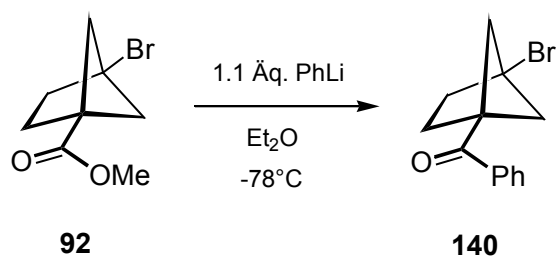


Die Analyse der Auffangprodukte in der Kühlfalle ergab keinen Aufschluß über das Vorhandensein eines Carben-Insertions-Produktes. Weder die Existenz eines 2-Norbornens **137**, entstanden durch den 1,2-H-Shift des endocyclischen Carbens **136**, noch die Bildung eines Nortricyclans **138** konnte beobachtet werden. Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten eine Reihe von nicht zuzuordnenden Signalen. Einzig das Auftreten einer gelben bis leicht roten Verfärbung im Destillationsbogen und in der Kühlfalle sind als Indiz für die Entstehung von **133** zu werten. Diazoalkane zeichnen sich durch eine orange bis intensiv rote Farbe aus. Ein direkter Nachweis oder Isolation der Diazoverbindung **133** war nicht möglich. Anhand dieser Ergebnisse kann spätestens ab Bildung des Diazoalkans **133** keine zuverlässige Aussage über das Auftreten einer Carben-Olefin-Carben-Umlagerung gegeben werden. Auch die nochmalige Durchführung des Pyrolyse-Experimentes führte zu keinen anderen Ergebnissen. Ein möglicher Fehler kann in der nicht ausreichenden Kühlung der Vorlage liegen, in der die Produkte aufgefangen wurden. Der Siedepunkt eines 1-Bromtricyclo[2.2.1.0^{3,5}]heptans ist zwar nicht bekannt, jedoch gestattet der Vergleich mit seinem Isomeren **139** die Abschätzung des Siedepunktes. 2-Bromnortricyclan siedet bei im Bereich zwischen 77-79°C (27 mbar). Es ist durchaus denkbar, daß bei Drücken kleiner $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eine ausreichende Kühlung zum Auffangen des Produktes nicht gegeben war.

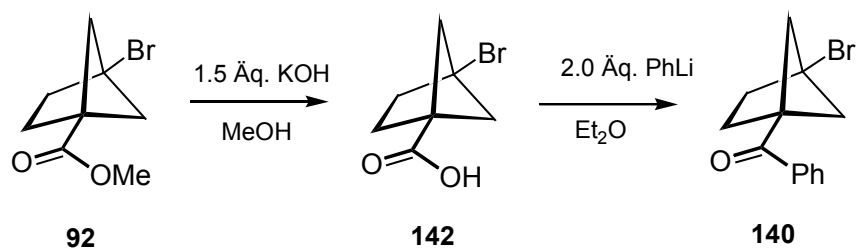
**138****139**

II.5.4 Synthese von N'-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethylen]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **131**

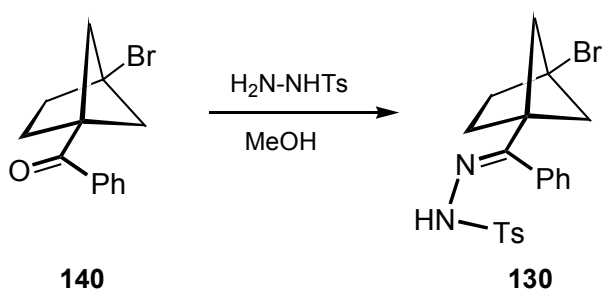
Für die Darstellung des Tosylhydrazons **130** wurde als Edukt das unter II.3 bereits beschriebene Bromid **92** gewählt. In einer einfachen Addition von kommerziell erhältlichem Phenyllithium an die Esterfunktion sollte nach hydrolytischer Aufarbeitung das Keton **140** erhalten werden. Bromid **92** wurde in Diethylether vorgelegt und bei -78°C langsam mit 1.1 Äquivalenten einer Lösung von Phenyllithium versetzt. Vorteil dieser Variante liegt, trotz der relativ schwachen Reaktivität der Esterfunktion, in der erst bei höheren Temperaturen ($> 0^{\circ}\text{C}$) einsetzenden 1,2-Eliminierung der tetraedrischen Zwischenstufe **141**. Somit verlaufen Reaktionen von Nucleophilen meist ohne unerwünschte Zweifachaddition, wie sie durchaus bei Verwendung der reaktiveren Säurechloride beobachtet werden.



Trotz allem konnte bei der Umsetzung des Bromids **92** mit Phenyllithium Keton **140** nur in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Auch die Wiederholung der Reaktion führte zu keiner Verbesserung der experimentellen Ergebnisse. Die Ausbeuten dieser Reaktion lagen bei 44%. Als Alternative dazu wurde die Alkylierung der Carbonsäure **142** gewählt. Diese konnte durch Verseifung des Esters **92** gewonnen werden. Nach langsamer Zugabe von 1.5 Äquivalenten einer methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung ließ sich nach dreistündiger Reaktion die Carbonsäure **142** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 81% isolieren.

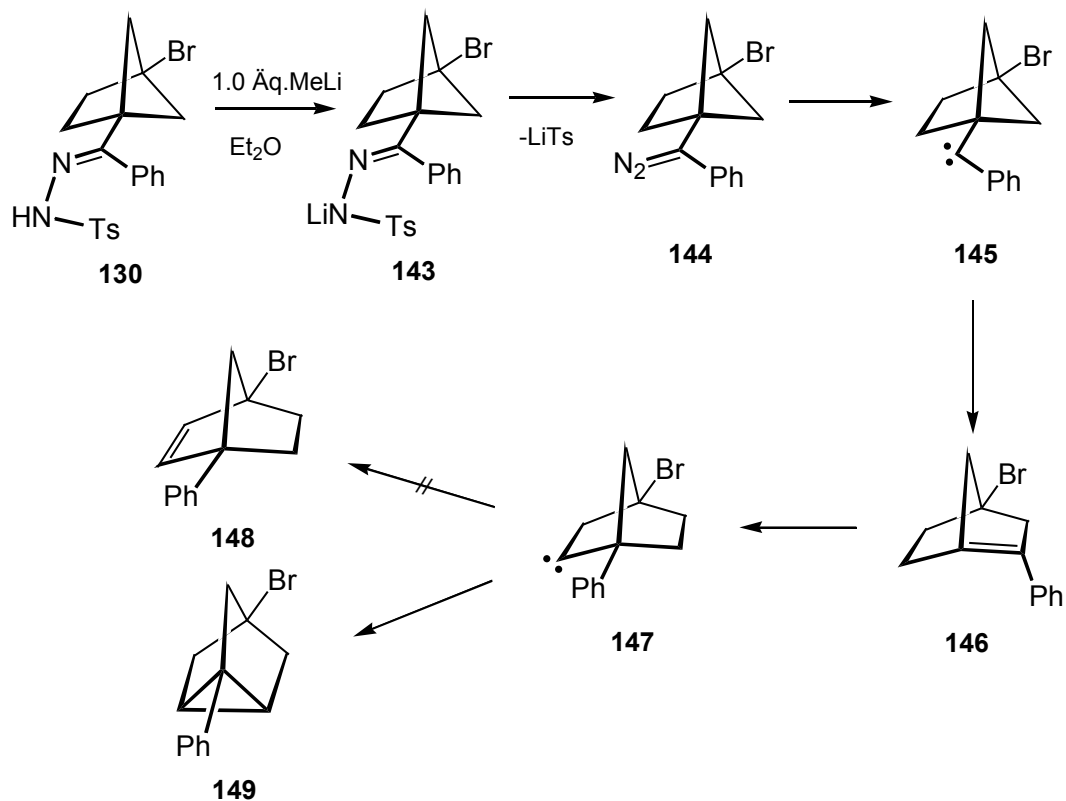


Selbige Carbonsäure wurde in Diethylether mit 2.0 Äquivalenten Phenyllithium zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe der Metallbase bei -78°C und langsamem Erwärmen über einen Zeitraum von 2 h konnte nach hydrolytischer Aufarbeitung und Säulenchromatographie gewünschtes Keton **140** mit einer Ausbeute von 73% isoliert werden. Die Synthese des Tosylhydrazons erfolgte in Analogie zu Abschnitt II.5.2. Rühren einer Lösung aus Keton **140** und 1.3 Äquivalenten Tosylhydrazin in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur führte nach 72 Stunden zum Hydrazone **130**, das mit einer Ausbeute von 68% isoliert wurde.

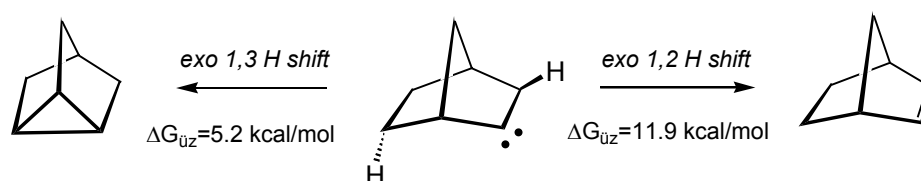


II.5.5 Pyrolyse von **130**

Bei der Pyrolyse des Tosylhydrazons wurde ähnlich wie unter II.5.2 vorgegangen. Auch hier wurde das Lithiumsalz **143** des Tosylhydrazons **130** durch die Verwendung von 1.0 Äquivalenten Methyllithium in wasserfreiem Diethylether erzeugt. Wenn auch die Flüchtigkeit der sich bildenden Umlagerungsprodukte durch die Anwesenheit eines Phenylsubstituenten deutlich herabgesetzt wird, wurden für das Auffangen der Produkte sichere Bedingungen gewählt. Die Gasphasenpyrolyse wurde im Gegensatz zu den Experimenten unter II.5.3 bei etwas höheren Drücken und entsprechend höheren Temperaturen durchgeführt ($4\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $180\text{--}220^\circ\text{C}$). Die Produkte wurden in einer Kühlfalle bei -105°C aufgefangen. Als Hauptprodukt der Reaktion ließ sich 1-Phenyl-4-bromtricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **149** in der Vorlage nachweisen.



Neben den Signalen des Tricyclans **149** zeigten die NMR-Spektren des Rohgemisches wenige Signale geringer Intensität, die nicht identifiziert werden konnten. Hierbei handelte es sich um polare Bestandteile, die nach Säulenchromatographie auf dem Kieselgel verblieben. Tricyclan **149** wurde mit einer Ausbeute von 22 % isoliert. Die Bildung eines 1-Phenyl-4-brombicyclo[2.2.1]hept-2-ens **148** wurde nicht beobachtet. Die Insertion des sekundären Carbens **147** in die endo-ständige β -C-H-Bindung scheint gegenüber einem 1,2-H-shift des 3-exo-Protons energetisch bevorzugt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Rechnungen von *Hadad* et al. Rechnungen auf BHandHLYP/DZP-Niveau ergaben für die Bildung zum Tricyclan eine Aktivierungsbarriere von 5.2 kcal/mol. Der Weg zum Norbornen hingegen führt über einen Übergangszustand, für den eine Energie von 11.9 kcal/mol aufgebracht werden muß.^[60]



Die Isolierung des Tricyclans **149** sichert nicht nur das Auftreten der oben gezeigten Kaskaden-Umlagerung an Bicyclo[2.1.1]hexyl-carbenen unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse, sondern ist auch der erste Zugang zu 1,4-disubstituierten Nortricyclanen. Das Vorliegen der Struktur von **149** wurde mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie und der Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 14). Die Kristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol/Wasser (50:1) bei tiefen Temperaturen gewonnen.

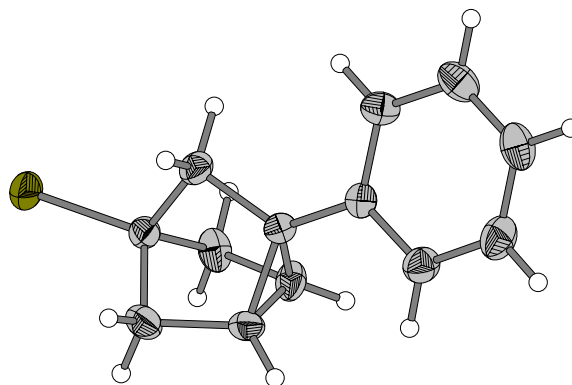
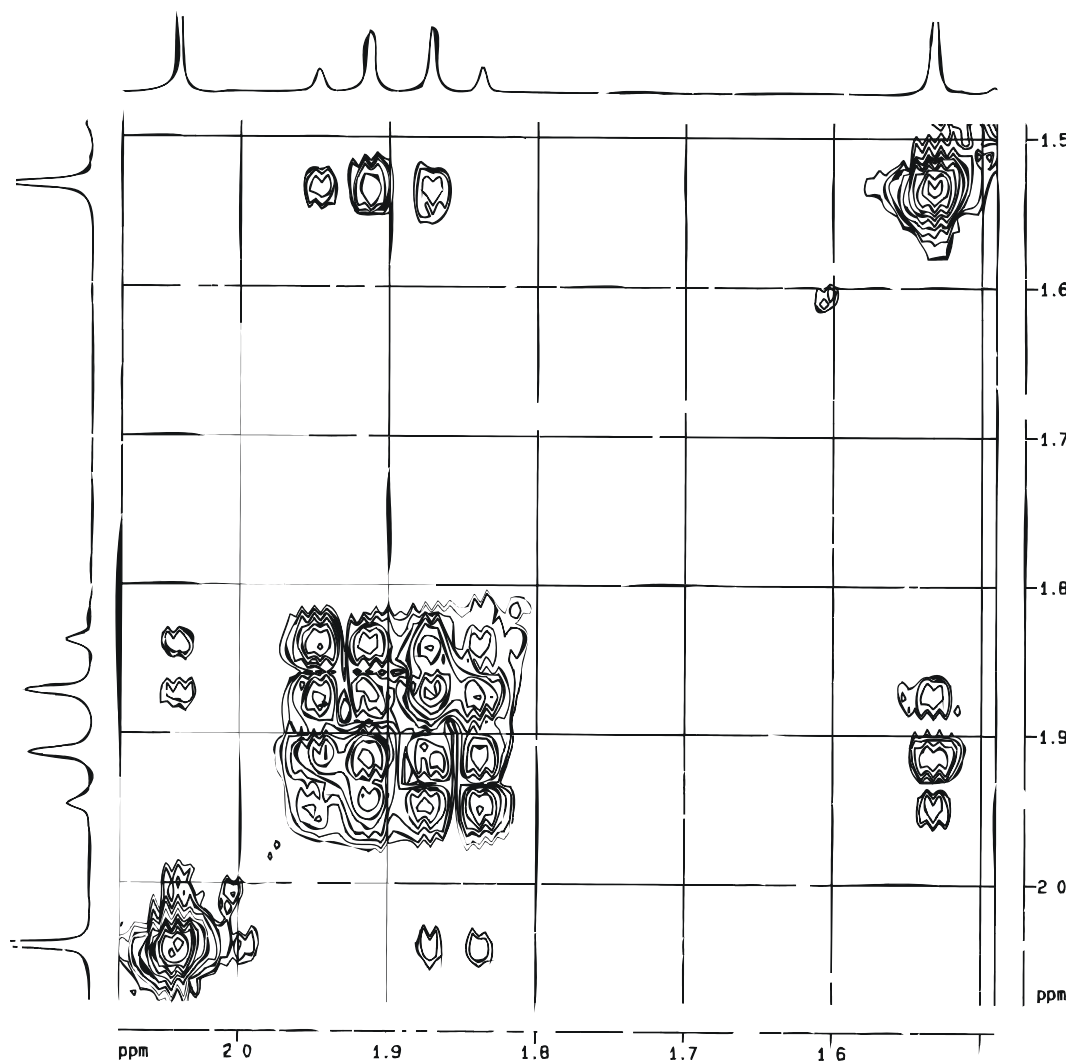


Abb.14: ORTEP-Darstellung von 4-Brom-1-Phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **149**

Abb.15: Ausschnitt aus dem H,H-cosy-Spektrum von 4-Brom-1-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **149**



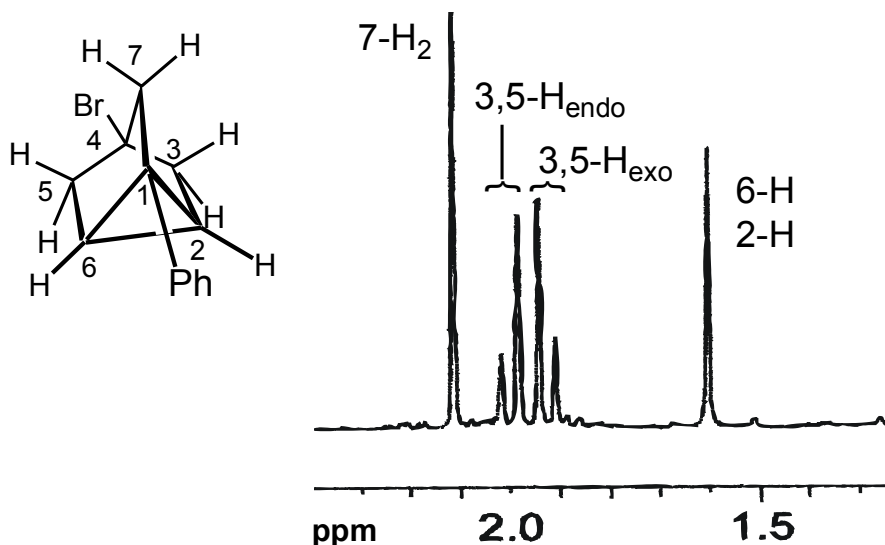


Abb.16: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **149**

Abgebildet ist hier ausschließlich der Bereich der aliphatischen Protonen. Das Signal um 1.95 ppm mit der relativen Intensität von 4 erweist sich als das der an C3 und C5 befindlichen 4 Protonen. Es handelt sich hierbei nicht wie auf den ersten Blick vermutet um ein Quartett, sondern um zwei Dupletts mit der Kopplungskonstante von $J^2 = 9.98 \text{ Hz}$ (Abb. 16). Dies sind die getrennten Signale der magnetisch nicht äquivalenten endo- und exo-Protonen mit einem stark ausgeprägten Dacheffekt. Leicht hochfeldverschoben erscheint das Signal der endo-ständigen Protonen. Verifiziert werden kann das an der schwach ausgeprägten *long-range*-Kopplung zum Signal der Protonen am Kohlenstoff C7 bei 2.05 ppm. (Abb. 15) Die exo-Protonen hingegen bilden keine starre W-Anordnung zu diesen Wasserstoff-Atomen. Ebenfalls zu den Protonen 2-H und 6-H ist eine Kopplung vorhanden. Aufgrund der Diederwinkels von 58° (H_{endo}) bzw. 67° (H_{exo}) ist diese Kopplung schwächer ausgeprägt. Die Diederwinkel wurden aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse ermittelt und dienen nur als Richtwert. Diese und die *long-range*-Kopplungen sind allerdings so schwach, daß sie sich nur durch die cross-peaks im zweidimensionalen Spektrum verifizieren lassen. Für eine Visualisierung im einfachen ^1H -NMR-Spektrum sind in der Regel höhere Feldstärken notwendig.

II.5.6 Theoretische Analyse der Umlagerungskaskade des Bicyclo[2.1.1]hexyl-(phenyl)carbens **151**

Für Carbene existieren zwei mögliche elektronische Zustände. Von den vier Orbitalen niedriger Energie ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) werden vom Carben-Kohlenstoff zwei für die kovalenten Bindungen zu den

Substituenten benötigt, die anderen dienen der Verteilung der nichtbindenden Elektronen. Diesen stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Gemäß der *Hundschen* Regel verteilen sich die Elektronen bei energetischer Gleichwertigkeit der Orbitale auf diese beiden. Sind die Orbitale energetisch unterschiedlich, besetzen beide Elektronen unter Spinpaarung das energieärmere. Einfluß auf die energetische Lage dieser Orbitale haben die Substituenten am Carbenzentrum. Im allgemeinen nehmen Dihalogencarbene einen Singulett-Grundzustand ein, während Carben selbst und arylsubstituierte Carbene Triplett-Grundzustände aufweisen. Bei der Beschäftigung mit Carbenen des Typs **150** müssen demnach auch Triplett-Beteiligungen in Erwägung gezogen werden.

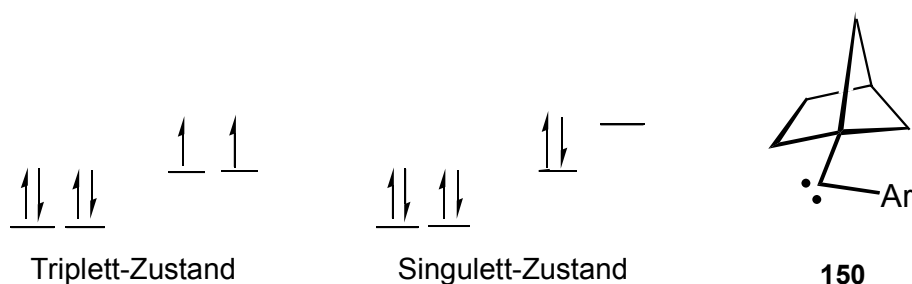


Abb.17: Schematische Darstellung des Triplett- und Singulett-Zustandes

Den *Wigner-Wittmer*-Regeln der Spin-Erhaltung folgend, besitzen Carbene, die durch intramolekulare Reaktionen aus Edukten mit Singulett-Grundzustand entstehen, zunächst ebenfalls Singulett-Charakter, und dies unabhängig von deren Substituentenmuster. Bei der Stickstoff-Extrusion aus Diazoverbindungen, wie im Fall der Pyrolyse von **140** geschehen, entstehen demnach primär Singulett-Carbene. Anschließend können die Carbene aus diesem Zustand heraus reagieren oder ein *Intersystem Crossing* zum möglicherweise stabileren Triplett-Zustand eingehen. Welches Verhalten im Experiment sichtbar wird, hängt von den Substituenten und von den Reaktionsbedingungen ab.^[61,62]

Theoretische Betrachtungen können helfen, im konkreten Fall die Energien der unterschiedlichen elektronischen Zustände abzuschätzen. Im Fall der Pyrolyse des Tosylhydrazons **131** konnten die Rechnungen wichtige Beiträge zum Verständnis der Multiplizitäts-Problematik leisten. Vergleichende DFT-Rechnungen der verschiedenen Grundzustände am Beispiel des und der von ihnen ausgehenden Umlagerungen zum 2-Phenylborn-1-en zeigen ein energetisch günstigeres Triplettcarben. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 18 gegenübergestellt.

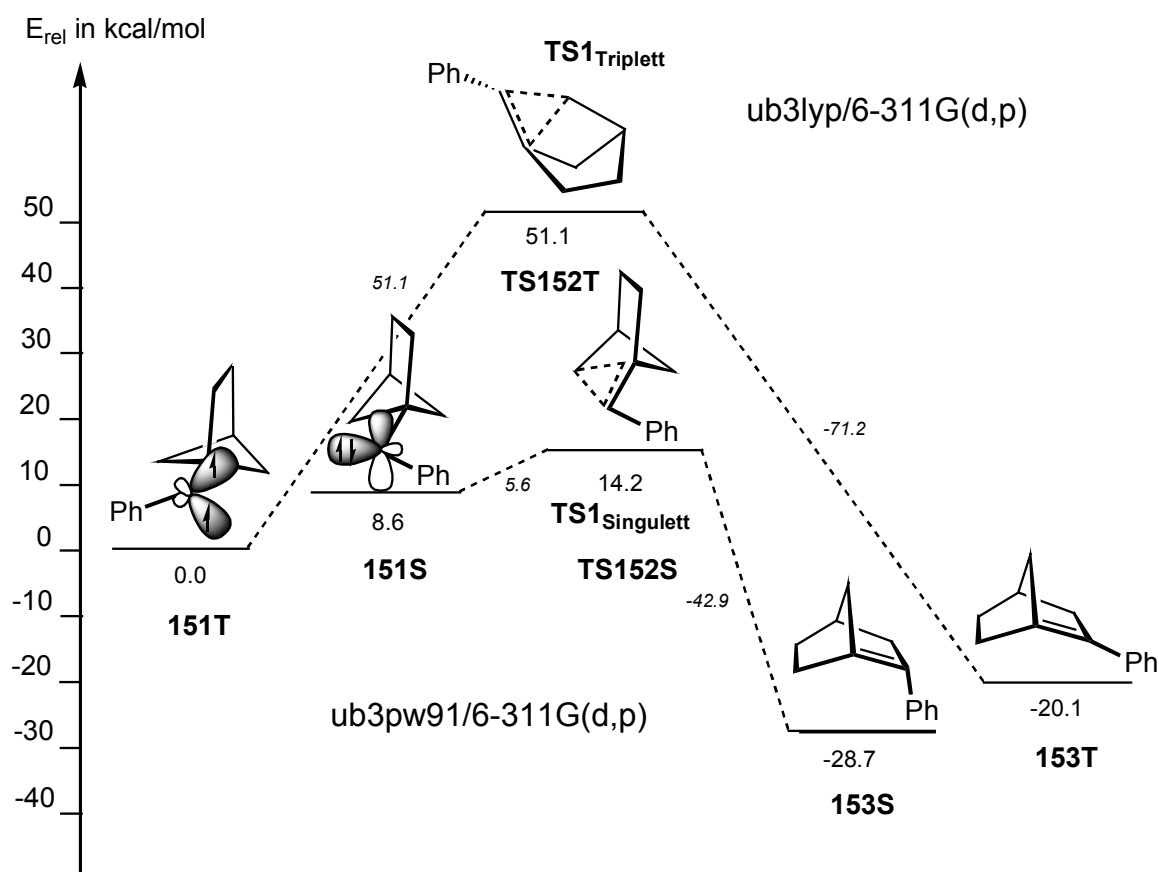


Abb.18: Energiediagramm mit der Gegenüberstellung der Umlagerungen des Triplett- **151T** und des Singulett-Carbens **151S**

Die Reaktionskaskade der Umlagerung aus dem Singulett-Grundzustand wurde mit dem ub3pw91/6-311G(d,p)-Verfahren, die der Umlagerung aus dem Triplett-Grundzustand mit der ub3lyp/6-311G(d,p)-Methode berechnet. Die Energie des Singulett-Carbens **151S** liegt relativ zum Triplettcarben **151T** um 8.56 kcal/mol höher. Die Umlagerung des Carbens aus dem Triplett-Zustand zum 1-Norbornen **153T** verläuft allerdings über einen Übergangszustand, der eine Aktivierungsenergie von über 50 kcal/mol erfordert. Selbst die bei der Pyrolyse von **143** vorhandenen Reaktionstemperaturen von bis zu 200°C machen diesen Reaktionsweg nicht sehr wahrscheinlich. Die Ringerweiterung aus dem Singulett-Zustand heraus verläuft über den Übergangszustand **TS152S** mit einer Barriere von 5.6 kcal/mol. Dies spricht bei den für die Gasphasenpyrolyse typischen Bedingungen für eine schnelle Ringerweiterung zum 2-Phenyl-1-norbornen **153S**. Die geringe Aktivierungsenergie macht ein *Intersystem Crossing* ebenso unwahrscheinlich. Mit -71.2 bzw. -42.9 kcal/mol relativ zu den Übergangszuständen sind die Bildungen der Brückenkopf-Olefine stark exotherm. Der relative Unterschied der anti-Bredt-Olefine im Triplett- **153T** und Singulett-Zustand und **153S**, von 8.6 kcal/mol soll in Abschnitt II.5.7.3 besprochen werden. Das gesamte Energieprofil der Umlagerung des Carbens **151S** aus dem Singulett-Grundzustand zum 1-Phenylnortricyclan **157S**, berechnet auf ub3pw91/6-311G(d,p)-Niveau, gibt Abbildung 19 wieder.

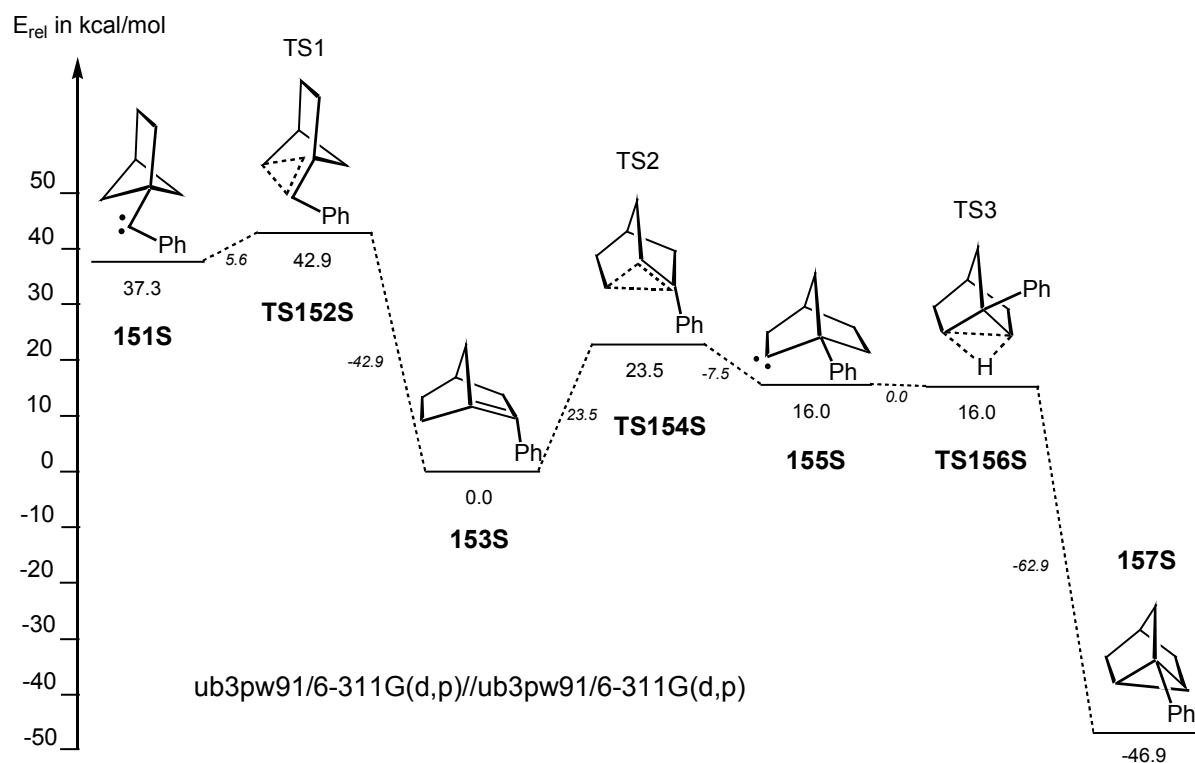


Abb.19: Energieprofilschema der Umlagerungskaskade des Singulett-Carbens **151S** zum 1-Phenylnorbornen **157**

In Abbildung 19 beziehen sich die Energien der an der Umlagerung beteiligten Zwischenstufen und Übergangszustände auf die relative Energie des Norbornens **153S**, welche willkürlich auf 0.00 kcal/mol gesetzt wurde. **153S** stellt ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche dar. In Abwesenheit eines Reaktionspartners stellt die Umlagerung zum sekundären Carben **155S** mit einer Barriere von 23.5 kcal/mol die einzige Möglichkeit einer chemischen Umwandlung dar. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Jarosch (Abb. 20) zur Umlagerung von Bicyclo[2.1.1]hex-1-en **158**, bei dem die Umlagerung zum sekundären Carben **160** exotherm verläuft, stellt die Umlagerung zum 1-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-ylidencarben **155S** einen endothermen Prozess dar.^[17,18] Zurückzuführen ist diese Tatsache auf die stärkere Entkopplung der Doppelbindung in **158**, die zu einer energetisch ungünstigeren Positionierung des Brückenkopf-Olefins relativ zu seinem sekundären Umlagerungsprodukt führt. Allerdings muß auch die Anwesenheit des Phenyl-Substituenten hier berücksichtigt werden. Er bewirkt durch einen mesomeren Effekt eine Stabilisierung des Olefins **153**, die im kleineren Homologen durch den Wasserstoff-Substituenten nicht vorhanden ist (Abb. 20).

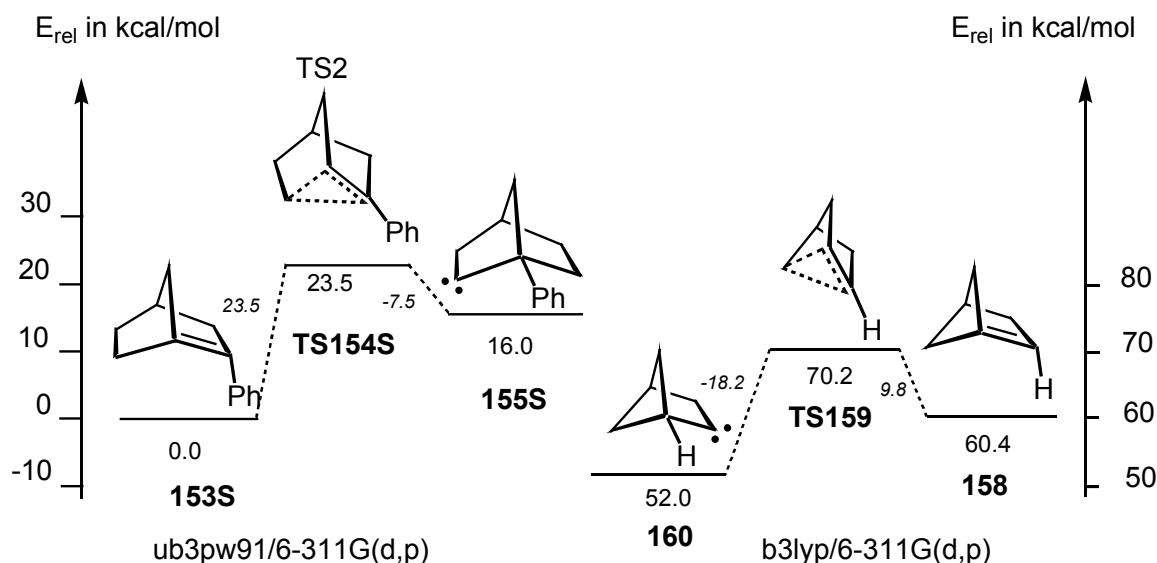


Abb.20: Vergleichende Energiediagramme zur Umlagerungen der Olefine **153S** und **158**

Stabilisierung findet das Carben **155S** in einer Reaktion, die deutlich exotherm verläuft. Es erfolgt eine Insertion in die Bindung des β -ständigen exo-Wasserstoffs zum Tricyclan **157S**. Die relative Energie der Rechnung auf ub3pw91/6-311G(d,p)-Niveau kennzeichnet **TS156S** im eigentlichen Sinne nicht als Übergangszustand, da er keinen Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche darstellt. (Abb.19) Zum einen handelt es sich bei den 16.0 kcal/mol bereits um einen um die Nullpunktsenergie korrigierten Wert, zum anderen liegt eine Differenz von kleiner 0.1 kcal/mol in den Fehlergrenzen der Rechnung. Dies zeigt aber auch, daß die Aktivierungsbarriere für die C,H-Insertion sehr klein sein muß. Nach dem *Hammond*-Postulat muß dieser frühe Übergangszustand dem Edukt ähnlicher sein als dem Produkt. Tatsächlich nähern sich Carben **155S** und **TS156S** in ihren strukturellen Eigenschaften stark einander an, wie im nächsten Abschnitt noch besprochen wird.

II.5.7 Diskussion der Strukturen

II.5.7.1 Strukturen der Primär-Carbene **151S** und **151T**

In Abbildung 21 sind die Strukturen und einige ausgewählte Strukturparameter der Carbene **151S** und **151T** dargestellt sowie in Tabelle 7 aufgelistet.

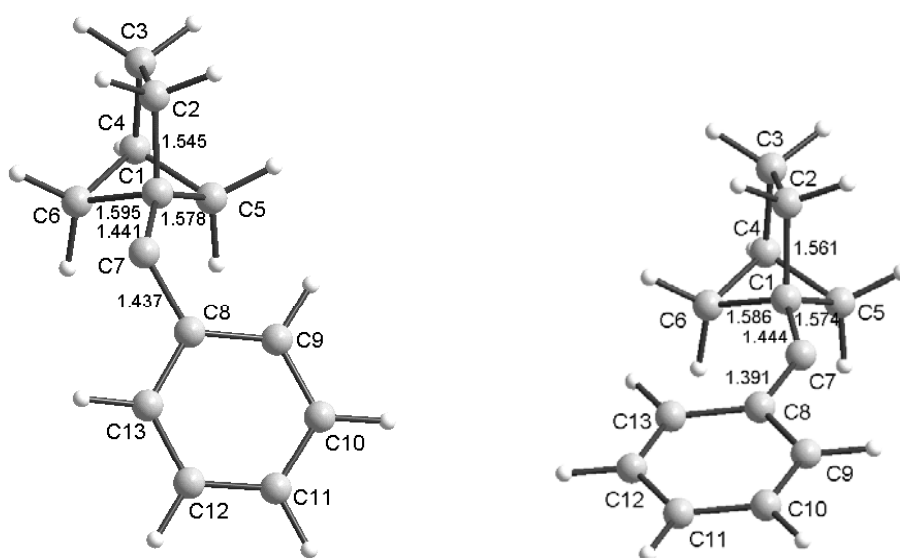


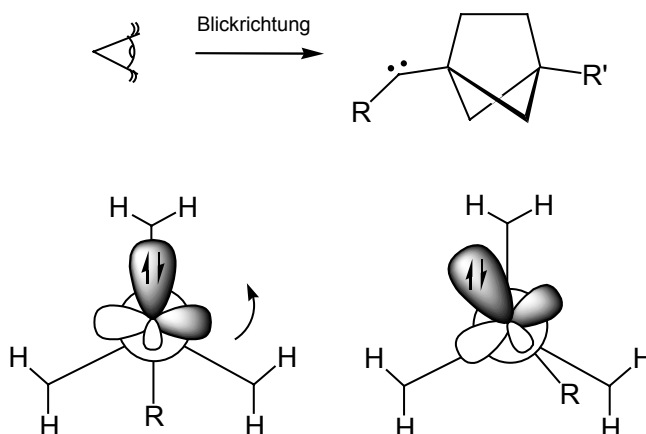
Abb.21: Strukturen der Primär-Carbene **151S** (ub3pw91/6-311G(d,p)) und **151T** (ub3lyp/6-311G(d,p))

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter der Primär-Carbene **151S** und **151T**

	C1-C7 [Å]	C7-C8 [Å]	C1-C5 [Å]	C1-C6 [Å]	C1-C2 [Å]	C1-C7-C8 [°]	C1-C7-C8-C9 [°]
151S	1.441	1.437	1.578	1.595	1.545	119.5	42.0
151T	1.444	1.391	1.575	1.586	1.560	142.8	177.6

Aus der Geometrie des Singulett-Carbens **151S** ist eine starke Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am Carben-Kohlenstoff C7 mit den σ -Bindungen des Bicyclo[2.1.1]hexan-Käfigs erkennbar. Diese Wechselwirkung ist für die Abweichung des Moleküls von der C_2 -Symmetrie verantwortlich. Die Rotation des Carben-Kohlenstoffs C7 führt zu einer optimalen Überlappung mit einer der σ -Bindungen des Käfigs, in diesem Fall die Bindung C1-C6, deren Länge mit einem Abstand von 1.595 Å am deutlichsten gestreckt ist. Ganz ideal ist diese Wechselwirkung allerdings nicht. Der Diederwinkel C1-

C7-C8-C9 beträgt 42.0° . Die Abweichung vom Idealwinkel 0° ist wohl auf die Abstoßung des ortho-Protons mit dem exo-Proton von C-6 zurückzuführen. Der Abstand zwischen den Protonen beträgt etwa 2.58 \AA . Aus dieser Abweichung resultiert die schwächere Überlappung des π -Systems mit dem p-Orbital am Carbenzentrum, die Bindung C7-C8 verkürzt sich kaum. Auch deutlich ersichtlich wird die Verkleinerung des Winkels C6-C1-C7 auf 107° , die durch die Wechselwirkung zur C1-C6- σ -Bindungen hervorgerufen wird. Der Winkel C5-C1-C7 hingegen vergrößert sich auf 132.9° .



Beim Tripletts-Carben **151T** hingegen sind die Wechselwirkungen mit den Käfigbindungen aufgrund der Besetzung des im Singulettzustands freien p-Orbitals stark abgeschwächt. Hauptsächlich sterische Faktoren dominieren die Geometrie des Tripletts-Carbens **151**. Aufgrund fehlender Wechselwirkungen zu den Bindungen des Käfigs sind die Winkel C5-C1-C7 und C6-C1-C7 fast gleich. Einzig die Verkürzung der σ -Bindung C7-C8 weist auf eine Stabilisierung des Carbens durch den Phenyl-Substituenten hin.

II.5.7.2 Strukturen der Übergangszustände TS152S und TS152T

Charakteristisch für die Übergangszustände sind, verglichen mit den Bindungsparametern der Primär-Carbene, die fortschreitende Verlängerung der Bindung C1-C6 auf über 1.8 \AA , die drastische Verkleinerung der Abstände zwischen C6 und C7 auf (vorher: 2.4 \AA (**S**), 2.6 \AA (**T**)) sowie die Verkürzung der Bindung C1-C7. Diese fällt erwartungsgemäß beim Tripletts-Übergangszustand wesentlich geringer aus, da hier keine Ausbildung einer echten Doppelbindung erfolgt, wie später noch aus den Parametern des 1-Norbornen eindeutig ersichtlich wird. Die Geometrien der Übergangszustände **TS152S** und **TS152T** sind in Abbildung 22 wiedergegeben, wichtige Strukturparameter in Tabelle 8 zusammengestellt.

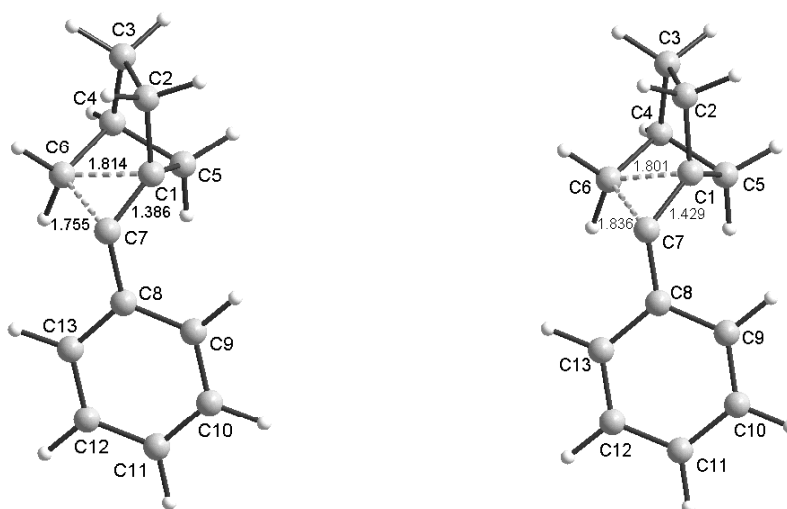


Abb.22: Strukturen der Übergangszustände **TS152S** (ub3pw91/6-311G(d,p)) und **TS152T** (ub3lyp/6-311G(d,p))

Tab.8: Ausgewählte Strukturparameter der Übergangszustände **TS152S** und **TS152T**

	C1-C7 [Å]	C7-C8 [Å]	C1-C6 [Å]	C6-C7 [Å]	C6-C1-C7 [°]
TS152S	1.386	1.463	1.814	1.755	64.9
TS152T	1.429	1.412	1.801	1.836	68.2

II.5.7.3 Strukturen der Bicyclo[2.2.1]hept-1(2)-ene **153S** und **153T**

Beide Strukturen der Brückenkopf-Olefine stellen lokale Minima auf der Energiehyperfläche dar. Die Bindungslänge der C1-C2-Doppelbindung im Singulett-Norbornen **153S** ist mit 1.380 Å wesentlich kürzer als die des nächst kleineren Homologen, 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en. *Jarosch* berechnete hier für die Länge der Bindung C1-C2 einen Wert von 1.492 Å (b3lyp/6-311G(d,p)).^[17] Im Vergleich dazu beträgt die Doppelbindungslänge im Ethen 1.34 Å. Das läßt erkennen, daß die Entkopplung der Doppelbindung wesentlich geringer ausgeprägt und der Grad der Überlappung größer ist, als in dem von *Jarosch* berechneten System. Trotz alledem wird die bessere Überlappung durch die starke Pyramidalisierung der p-Orbitale ermöglicht. Dies hat eine deutliche Herausbewegung des Phenyl-Substituenten aus der Ebene C1-C2-C3-C4 zur Folge. In Abbildung 23 ist diese Verzerrung der Geometrie im direkten Vergleich zum Triplett-Norbornen **153T** noch einmal dargestellt. Bei diesem hingegen kann von einer vollständigen Entkopplung der Doppelbindung

gesprochen werden. Dies geht aus dem deutlich verlängerten Abstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen C1 und C2 hervor. Die Pyramidalisierung an C2 ist komplett aufgehoben, d.h. der Phenyl-Substituent ist kaum aus der Ebene C1-C2-C3-C4 herausgedreht. Die Bindungen C2-C3 und C5-C6 liegen nahezu parallel zueinander (Abb. 24).

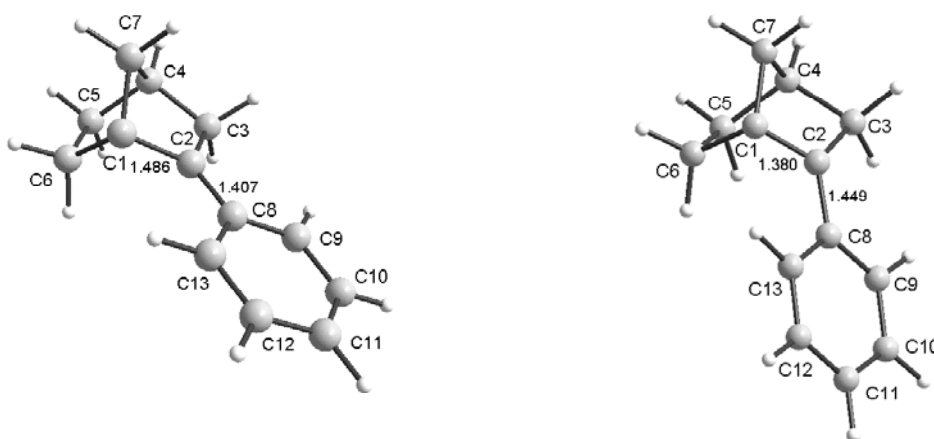


Abb.23: Strukturen der Brückenkopf-Olefine **153S** (ub3pw91/6-311G(d,p)) und **153T** (ub3lyp/6-311G(d,p))

Tab.9: Ausgewählte Strukturparameter der Brückenkopf-Olefine **153T** und **153S**

	C1-C2	C2-C8	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C4-C7	C1-C2-C8	C1-C2-C8-C9
	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[°]	[°]
153S	1.380	1.449	1.533	1.561	1.575	1.595	1.517	1.527	124.7	153.7
153T	1.491	1.408	1.525	1.554	1.553	1.578	1.528	1.560	128.5	179.3

Mit einer Länge von 1.408 Å ist die Bindung zum Phenyl-Substituenten stark verkürzt und zeigt damit deutlich, daß eine Konjugation zum aromatischen Substituenten vorhanden ist. Wie aus Abbildung 24 hervorgeht, führt die geringere Pyramidalisierung an C1 zu einer Wechselwirkung des *back lobe* des p-Orbitals mit der σ -Bindung C4-C7. Deren Abstand verlängert sich somit auf 1.560 Å.

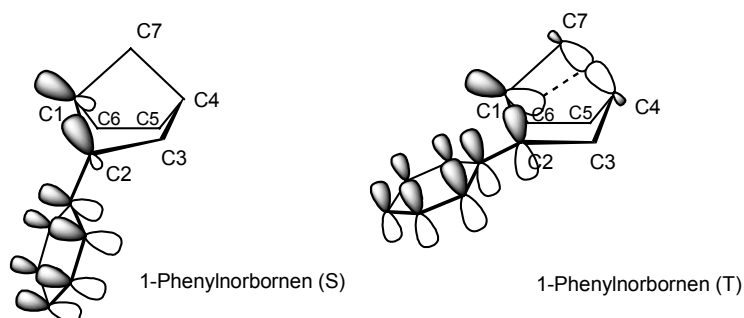


Abb.24: Brückenkopf-Olefine **153S** und **153T**

II.5.7.4 Weitere Strukturen der Umlagerung zum Nortricyclan 157

Die Umlagerung zum sekundären Bicyclo[2.2.1]heptyliden **155S** verläuft über den Übergangszustand **TS154S**. Signifikant für dessen Struktur ist die Verlängerung des Abstandes zwischen C1 und C2, was mit dem Bruch der Doppelbindung einhergeht. Der Abstand zwischen C1 und C6 vergrößert sich ebenfalls, während sich der Abstand zwischen C2 und C6, d. h. die sich ausbildende neue Bindung, stark verkürzt. Hier beträgt der Abstand 1.968 Å (vgl. 1-Norbornen, 2.421 Å).

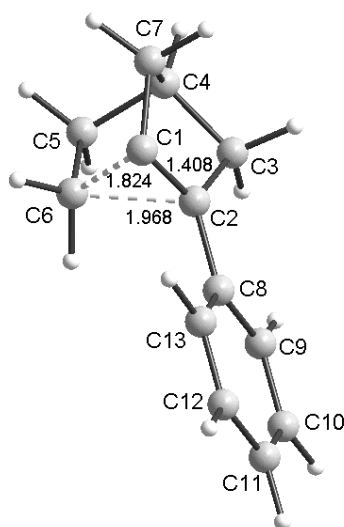


Abb.25: Geometrie des Übergangszustandes **TS154S** (ub3pw91/6-311G(d,p))

Tab.10: Ausgewählte Strukturdaten von **TS154S**

	C1-C2 [Å]	C2-C6 [Å]	C1-C6 [Å]
TS154S	1.408	1.968	1.824

Die Geometrie des 1-Phenylbicyclo[2.2.1]heptylidens **155S** ist in Abbildung 26 wiedergegeben. Charakteristisch für die Struktur ist Streckung der C1-C2-Bindung auf 1.620 Å, einer Folge der Wechselwirkung zwischen dem freien p-Orbital des Singulett-Carbens mit der σ -Bindung zwischen C1 und C2. Auch für die leichten Verlängerungen der 2-H_{endo}- und der 5-H_{exo}-Bindung ist die Wechselwirkung mit dem freien p-Orbital verantwortlich. Die bereits verkürzte Distanz zwischen C2 und C6 deutet die Insertion in die 2-H_{endo}-Bindung an.

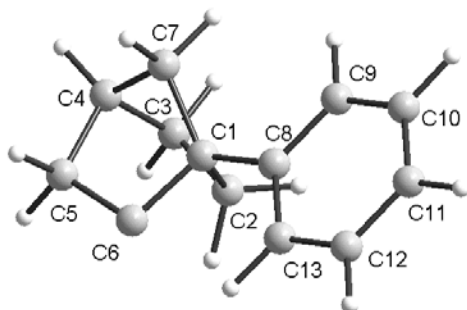


Abb.26: Struktur des 1-Phenylbicyclo[2.2.1]heptylidens **155S** (ub3pw91/6-311G(d,p))

Tab.11: Ausgewählte Strukturparameter des 1-Phenylbicyclo[2.2.1]heptylidens **155S**

	C1-C2	C1-C6	C2-C6	C1-C7	C2-H _{endo}	C5-H _{exo}	C6-2H _{endo}	C1-C6-C5	C6-C1-C2
	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[°]	[°]
155S	1.620	1.471	2.110	1.545	1.103	1.104	2.056	102.5	85.9

Wie schon beim Bicyclo[2.2.1]heptyliden **155S** deutlich wurde, verkürzt sich im Übergangszustand **TS156S** der Abstand zwischen C2 und C6 weiter auf 1.930 Å. Die Bindung des an C2-Position befindlichen endo-Wasserstoffs verlängert sich auf 1.149 Å. Der Abstand zwischen diesem Wasserstoff und C6 beträgt 1.631 Å. Der Winkel C6-C1-C2 verkleinert sich von 85.9° auf 77.9°. Die Struktur ist in Abbildung 27 dargestellt.

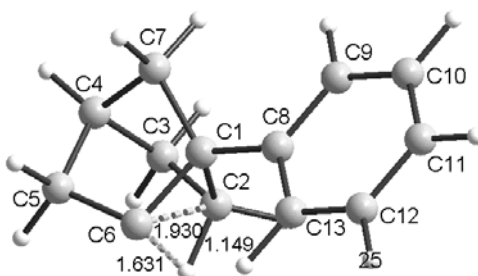
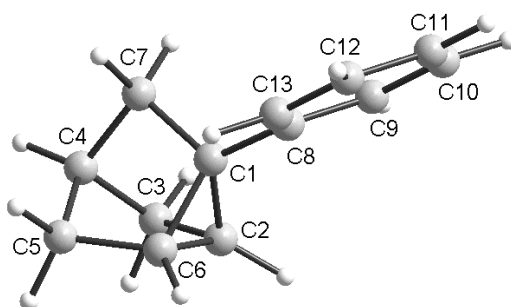


Abb.27: Struktur des Übergangszustands **TS156S** (ub3pw91/6-311G(d,p))

Tab.12: Ausgewählte Strukturparameter des Übergangszustandes **TS156S**

	C1-C2 [Å]	C1-C6 [Å]	C2-C6 [Å]	C1-C7 [Å]	C2-H _{endo} [Å]	C5-H _{exo} [Å]	C6-2H _{endo} [Å]	C1-C6-C5 [°]	C6-C1-C2 [°]
TS156S	1.584	1.486	1.930	1.539	1.149	1.100	1.631	102.4	77.9

Die Struktur des 1-Phenylnortricyclans **157** bedarf keiner weiteren Erklärungen. Die Verbindung besitzt C_s-Symmetrie und die Längen der Bindungen C1-C2, C1-C6 sowie C2-C6 sind mit 1.517 Å identisch. Der Phenyl-Substituent nimmt eine exakt orthogonale Position zur Spiegelebene des Tricyclans ein; vermutlich sind bei diesem Rotamer die Repulsionswechselwirkungen zwischen den ortho- und den Cyclopropyl-Protonen am schwächsten. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

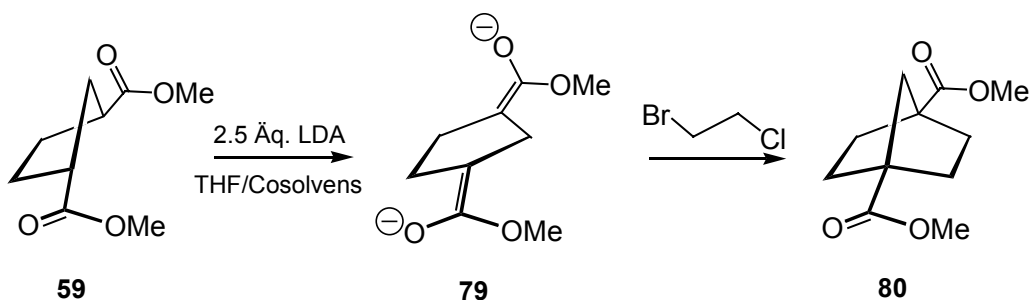
**Abb.28:** Struktur des Nortricyclans **157** (ub3pw91/6-311G(d,p))**Tab.13:** ausgewählte Strukturparameter des Nortricyclans **157**

	C1-C2 [Å]	C1-C6 [Å]	C2-C6 [Å]	H _{ortho} -H ₂ [Å]	C7-C1-C8 [°]	C8-C1-C6 [°]
157	1.517	1.517	1.517	2.858	121.6	123.9

II.6 Darstellung von 1,4-disubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen

II.6.1 Synthese von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **80**

Die erstmalig von *Della* eingeführte Methode der Generierung und zweifachen Alkylierung von Bisenolaten^[40] in einem Schritt wurde bereits unter Abschnitt II.2.2.3.1 besprochen. Diese konnte zur Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **80** mehr als erfolgreich reproduziert werden. Nach Generierung des Bisenolates **79** mit 2.5 Äquivalenten LDA in THF/HMPT und zweifacher Alkylierung mit Bromchloroethan ließ sich **80** mit Ausbeuten bis zu 92% gewinnen (*Della* 51%). Erstaunlicherweise zeigt die Qualität dieser Reaktion keine signifikante Abhängigkeit von den eingesetzten Stoffmengen. Selbst bei Ansatzgrößen von 10 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** ließ sich **80** mit immer noch guten Ausbeuten von 86% synthetisieren. Wie unter II.2.2.3.3 wurde auf den Ersatz des HMPT durch das weniger gesundheitsschädlichere DMPU zurückgegriffen.



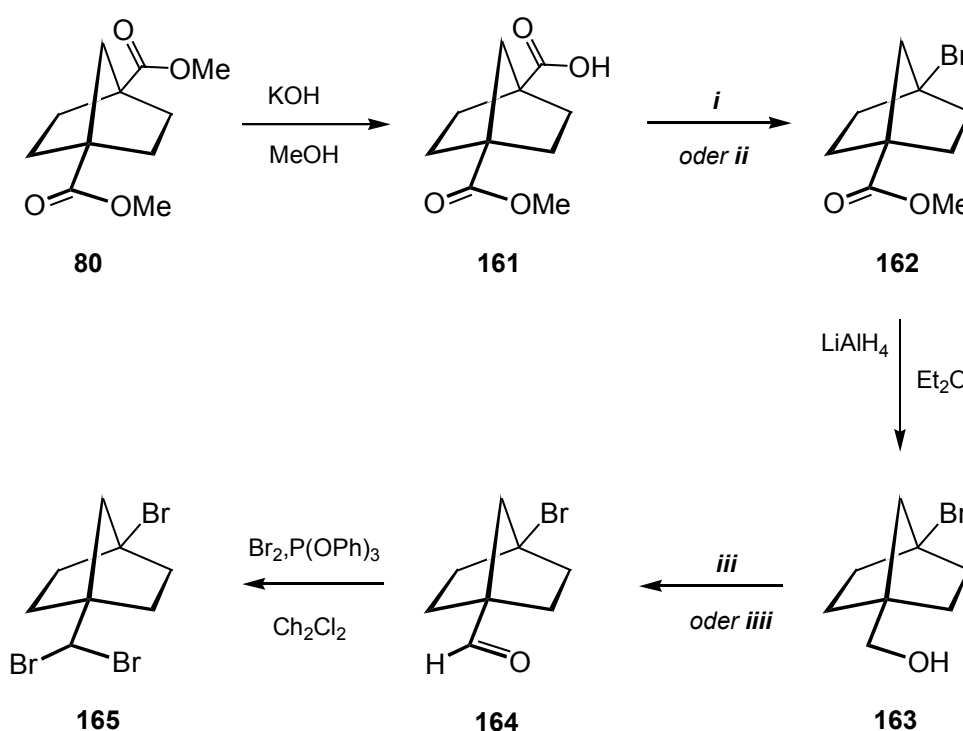
Tab.14: Abhängigkeit der Ausbeute von der Wahl des Cosolvens

	THF/HMPT	THF/DMPU
Unter Verwendung von 5.3 g Edukt	92%	73%
Unter Verwendung von 10 g Edukt	86%	68%

Trotz der etwas schlechteren Ausbeuten wurde dieser Variante aus gesundheitlichen Gründen eindeutig der Vorzug gegeben. Wie bei der Verwendung von HMPT konnte ebenfalls keine starke Abhängigkeit von der Ansatzgröße beobachtet werden, wie es unter II.2.2.3.3 der Fall war. Beiden Varianten ist jedoch eines gemeinsam: Verglichen mit der Synthese des niederen Homologen **58** liefern diese Reaktionen kaum verunreinigte Rohprodukte, die eine Reinigung durch Destillation nicht unbedingt notwendig machen. Der Anteil an Nebenreaktionen ist demzufolge sehr klein.

II.6.2 Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

Die Herstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165** erfolgte sehr ähnlich seinem bereits unter Abschnitt II.3 beschriebenen kleineren Homologen **90**. Deswegen wird sie nur kurz besprochen. Lediglich einige Abweichungen werden ausführlicher besprochen. Eine Übersicht über die Synthese von **162** gibt Abbildung 29.



i 1. Dicyclohexylcarbodiimid, N-Hydroxypyridinthion, CH₂Cl₂, 2. hv, BrCCl₃, CH₂Cl₂;
ii HgO, Br₂, BrCH₂CH₂Br; *iii* Dess-Martin-Periodinan, CH₂Cl₂; *iiii* Pyridiniumchlorochromat, CH₂Cl₂

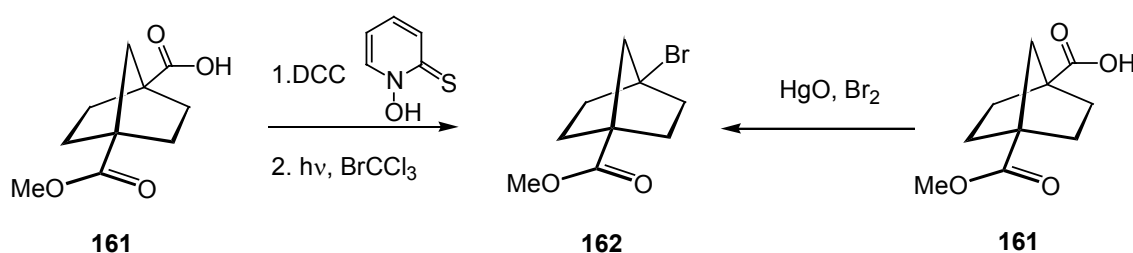
Abb.29: Synthese von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

Die partielle Verseifung des Diesters **80** wurde ähnlich wie unter Abschnitt II.3 durchgeführt. Die Anwendung der gleichen Bedingungen erbrachte etwas schlechtere Ausbeuten. Dieses verwundert nicht, denn berücksichtigt man die zunehmenden Abstände der Brückenkopf-atome und damit der voneinander zu differenzierenden Esterfunktionen, ist eine entsprechend schlechtere Ausbeute zu erwarten. Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäure-1-methylester **161** konnte mit einer Ausbeute von 74% nach Aufarbeitung erhalten werden. Einen Überblick über die abnehmende Effektivität der partiellen Verseifung von symmetrischen Diestern gibt Tabelle 24. Das "voneinander nichts Wissen" der Formalladungen scheint in annähernder Abhängigkeit von der relativen Entfernung der zu unterscheidenden Funktionalitäten zu stehen.

Tab.15: Vergleich der Halbverseifungen unterschiedlicher Bicyclen

Halbester	Ausbeute in %
Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure-1-methylester 95	86 ^[30]
Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäure-1-methylester 93	79
Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäure-1-methylester 158	74

Die Generierung des *Barton*-Esters und dessen Abbau zum 4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester **162** gestaltete sich ohne weitere Schwierigkeiten. Bromid **162** wurde über diese zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 84% nach Säulenchromatographie isoliert. Die zuerst verwendete Methode des oxidativen Abbaus von Carbonsäuren nach *Hunsdiecker*^[52] scheiterte an den nur mäßigen Ausbeuten und an der Trennung des Produktes vom Lösungsmittel. Weder destillativ noch säulenchromatographisch gelang es, 1,2-Dibromethan vollständig abzutrennen. Auf den Einsatz weiterer Trennmethode sowie auf den Austausch des Lösungsmittels wurde verzichtet.



Die darauffolgende Reduktion zum 4-Brombicyclo[2.2.1]heptylcarbinol **163** verlief mit ähnlichen guten Ausbeuten wie beim unter II.2 beschriebenen kleineren Homologen. Nach Verwendung von 2.2 Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Diethylether ließ sich der Alkohol **163** mit einer Ausbeute von 96% isolieren. Für die Überführung in den Aldehyd **164** wurden neben dem *Dess-Martin*-Periodinan auch andere Oxidationsmittel eingesetzt. Abbildung 30 gibt einen Überblick über die verwendeten Methoden. Weniger erfolgreich verlief der Versuch einer Oxidation nach *Swern*.^[63] Die Analyse der Roh-NMR-Spektren ergab einen Umsatz von ca. 30 % (geschätzt). Aufgrund der Empfindlichkeit des Aldehyds **164** wurde auf eine Abtrennung verzichtet. Erfolgreich, wenn auch mit etwas kleineren Ausbeuten als die Oxidation nach *Dess-Martin*, verlief die Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat. Der geringere Umsatz wurde jedoch in Kauf genommen, denn gegenüber der *Dess-Martin*-Oxidation ließ sich der Aldehyd **164** hier mit einer höheren Reinheit gewinnen. Einzig zwei- bis dreifaches Filtrieren der Suspension durch eine Schicht aus Florisil und Kieselgel war nötig, um die polaren Chromrückstände quantitativ abzutrennen. Das *Dess-Martin*-Periodinan hingegen ließ

sich auch nach vielfachem Waschen mit einer Lösung aus $\text{KHCO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und anschließendem Extrahieren mit Wasser nicht vollständig entfernen. Bei Einsatz des von *Kirschning* beschriebenen polymeren Pyridiniumchlorochromats^[64] blieb eine Reaktion vollständig aus. Möglicherweise ist hier die Nachbarschaft des quaternären Kohlenstoffes von nachteiliger Bedeutung für die Oxidation an einem polymeren Trägermaterial. Der Alkohol **160** ließ sich doch nahezu quantitativ zurückgewinnen. Die verwendeten Oxidationsmethoden sind in Abb. 30 zusammengefaßt.

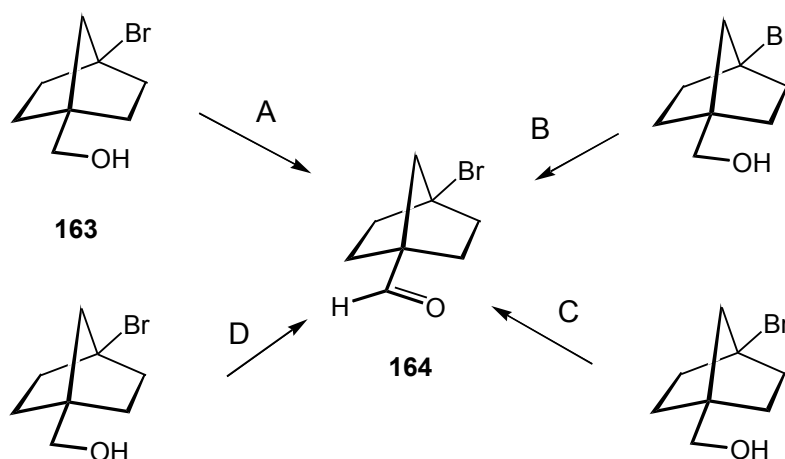


Abb.30: Oxidation von 1-Brom-4-(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **163**

Tab.16: Ausbeuten der verschiedenen Oxidationen des Alkohols **163**, *geschätzt

Variante	Oxidationsmittel	Ausbeute in %
A	<i>Dess-Martin</i>	85
B	<i>Swern</i>	30*
C	Pyridiniumchlorochromat	73
D	Polymeres Pyridiniumchlorochromat	0

Das Tribromid **165** wurde wie unter Abschnitt II.3 durch Verwendung des Triphenylphosphit-Brom-Komplexes in Methylenchlorid gewonnen. **165** konnte mit einer Ausbeute von 71% als farbloser Feststoff erhalten werden. Auch hier konnte die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse zur endgültigen Sicherung der Struktur hinzugezogen werden (Abb. 31).

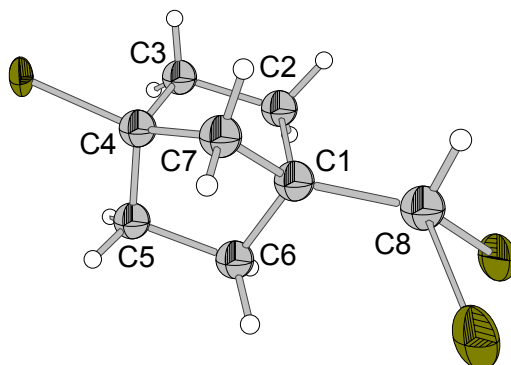
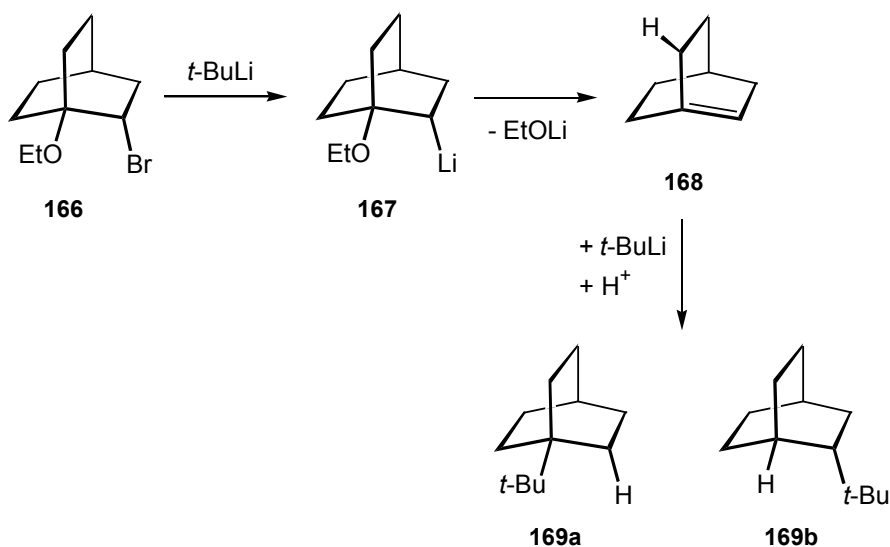


Abb.31: ORTEP-Darstellung von 4-Brom-1-(dibromomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

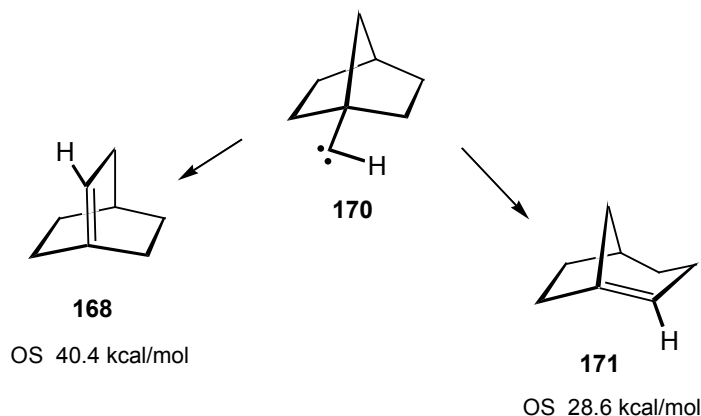
II.6.3 Metallierung und Folgereaktion von 4-Brom-1-(dibromomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

II.6.3.1 Einführung

Das erste Bicyclo[2.2.2]oct-1-en konnten *Bickelhaupt* und Mitarbeiter im Jahre 1972 darstellen.^[65] Aus *syn*-1-Ethoxy-2-Brombicyclo[2.2.2]octan **166** konnte nach Halogen-Metall-Austausch mit *tert*-Butyllithium und Eliminierung von Lithiumethanolat das Olefin **168** generiert werden. Dieses wurde natürlich nicht direkt, sondern in Form der Additionsprodukte **169** erhalten. Überschüssiges *tert*-Butyllithium addierte sich regiosepezifisch an Bicyclo[2.2.2]oct-1-en. Nach hydrolytischer Aufarbeitung ließen sich die Isomere 1- und 2-*t*-Butylbicyclo[2.2.2]octan **169a** und **169b** isolieren.



Erzeugt man jedoch ein Carbenzentrum in α -Position zum Brückenkopf **170**, stellt sich auch hier aufgrund unterschiedlicher Brückenlängen die Frage nach dem Brückenkopf-Olefin, welches bevorzugt gebildet wird. Hier verhalten sich ebenfalls zwei Aspekte konträr zueinander. Der Bildung eines Bicyclo[2.2.2]oct-1(2)-ens **168**, der die Öffnung des kleineren Rings zugute kommt, steht die Umlagerung zum Bicyclo[3.2.1]oct-1[2]-en **171** gegenüber. Nach dem Konzept von *Wiseman* entspricht dieses einem *trans*-Cyclohepten, das somit also energetisch günstiger positioniert sein sollte als das Isomer **168**, welches formal mit einem *trans*-Cyclohexen vergleichbar ist. Auch die Kraftfeldrechnungen (*Allingers MM1*) von v. R. *Schleyer* und *Maier* aus dem Jahre 1981 sagen für **171** eine geringere *olefinic strain* (OS) voraus, während für das Olefin **168** ein Wert von 40.4 kcal/mol erhalten wurde.^[16]



Die Frage nach der bevorzugten Umlagerung stellte sich auch *Jones* in dem schon in der Einleitung erwähnten Experiment zur Pyrolyse von α -Diazobicyclo[2.2.1]heptan **32**.^[22,23] Nach Pyrolyse der Diazoverbindung bei 180°C konnte *Jones* das Carben **33** erhalten, das erfolgreich den 1,2-shift zum anti-Bredt-Olefin **34** vollzog, welches sich wiederum durch eine retro-Diels-Alder-Reaktion zum Trien **35** stabilisierte. Daß es sich hierbei auch um die Öffnung der 1-Brücke handelte und nicht etwa ein Bicyclo[3.2.1]oct-1-en **36a** durchlaufen wurde, dessen retro-Diels-Alder-Reaktion zum selben Trien führt, konnte durch die Deuterierung des Primärgerüsts am Kohlenstoff C-7 nach Auswertung des Kopplungsmusters im $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden. Hinweise auf die Bildung des isomeren Brückenkopf-Olefinen **36a** waren nicht vorhanden. Abbildung 32 zeigt noch einmal die Reaktionskaskade.

Diesen scheinbaren Widerspruch zwischen Theorie und Experiment konnten auch *Hadad* und *Geise* nicht vollständig klären. Im Jahr 2000 veröffentlichten sie Dichtefunktionalrechnungen zu Carben-Olefin-Umlagerungen verschiedener bicyclischer Systeme auf B3LYP/6-31G*-Niveau.^[66] *Hadad* und *Geise* berechneten die Aktivierungsenergien für die Gerüstumlagerung zu den entsprechenden Brückenkopf-Olefinen in Abhängigkeit von verschiedenen rotameren Geometrien, die zum einen die Wechselwirkungen des am Carbenzentrum befindlichen freien p-Orbitals mit der wandernden

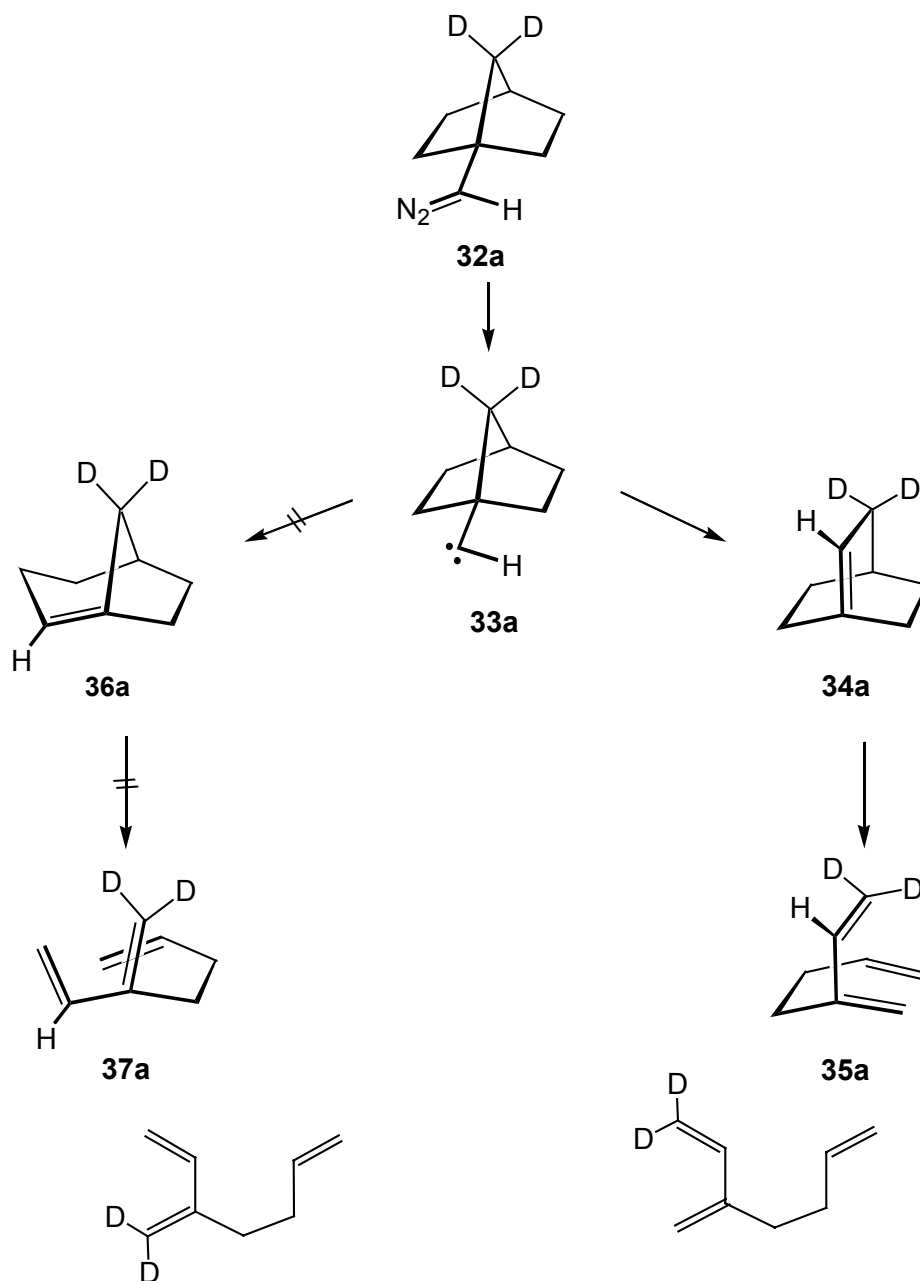


Abb.32: Experiment von Jones zur Folgechemie der Diazoverbindung **32a**

Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung, zum anderen die Stellung des zweiten am Carben sitzenden Substituenten berücksichtigen. Wie aus Abbildung 33 hervorgeht, konnten *Hadad* und *Geise* keine signifikanten Unterschiede bei den Aktivierungsenergien finden, welche die bevorzugte Bildung des Olefins **168** erklären. Insbesondere unter den Bedingungen bei Gasphasenpyrolysen können Differenzen von 3 und weniger kcal/mol vernachlässigt werden.

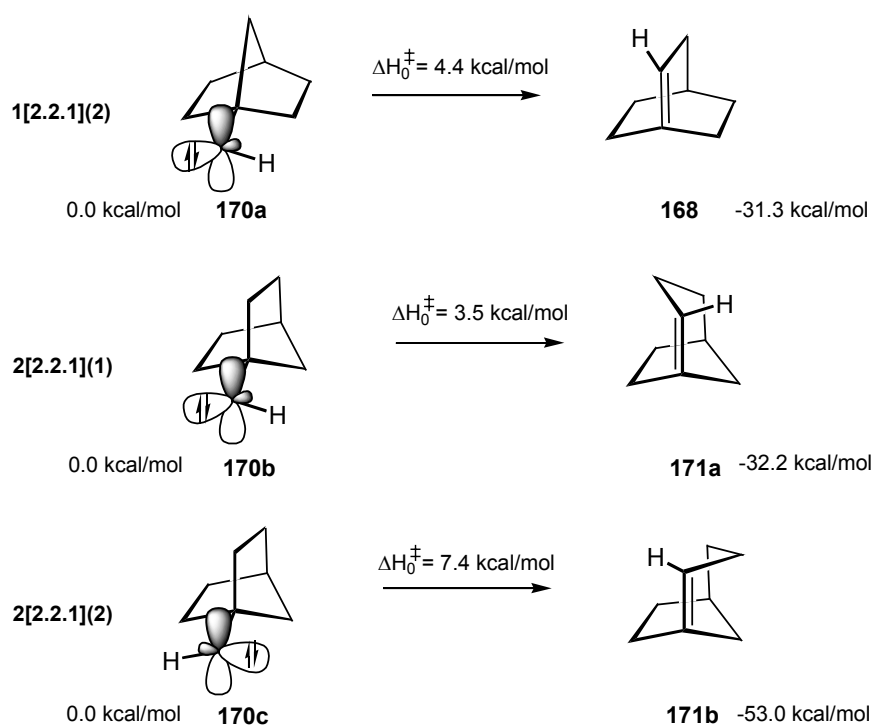
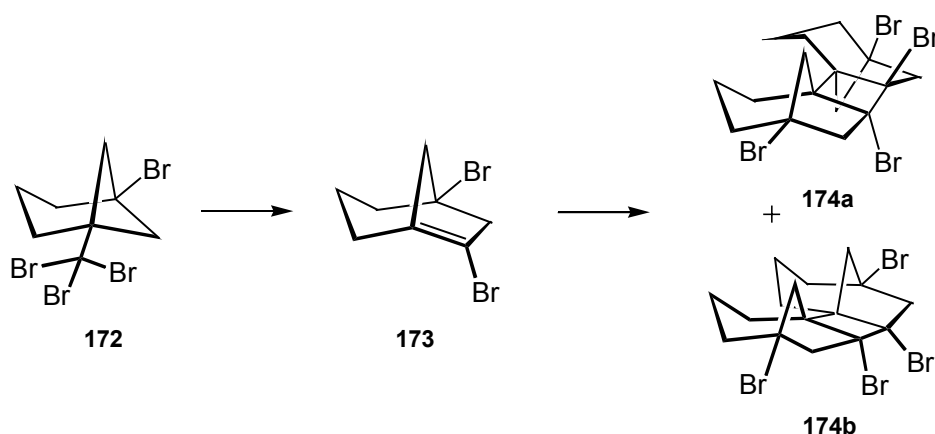


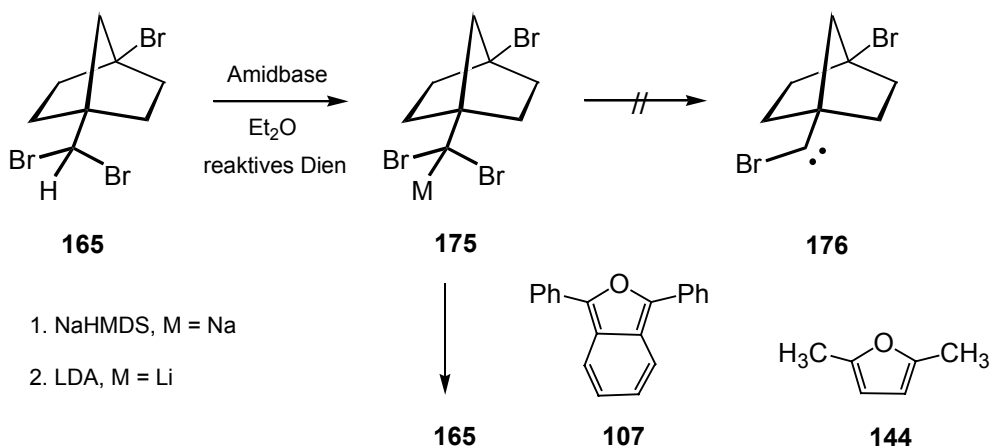
Abb.33: Ergebnisse der Rechnungen von *Hadad* und *Geise* zur Umlagerung von **170**

Unabhängig von dieser Divergenz zwischen Experiment und Rechnung bleibt nach wie vor die Frage nach der bevorzugten Umlagerung in Lösung. Lässt sich nach Metallierung des geminalen Dibromids **165** in analoger Weise ein Brückenkopf-Olefin erzeugen und wird es sich um ein Bicyclo[2.2.2]oct-1-en **168** oder um ein Bicyclo[3.2.1]oct-1-en **171** handeln? Und wenn ja, lässt sich eines der beiden oder gar alle beide mit einem geeigneten Dien in einer Diels-Alder-Reaktion abfangen oder wird man anteilig oder ausschließlich Dimerisierungsprodukte des Olefins nachweisen? Grund zu dieser Annahme geben die Arbeiten von *Kohl* und *Ströter* über die Chemie des substituierten Bicyclo[3.1.1]heptans **172**. Nach Halogen-Metall-Austausch mit einem Äquivalent Methyllithium konnte das Olefin **173** generiert werden, das sich durch [2+2]-Cycloaddition zu zwei „Kopf-Kopf“-verknüpften Diastereomeren **174a** und **174b** stabilisierte.^[21,67]



II.6.3.2 Metallierung und Folgechemie von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

Aufgrund der bei der Deprotonierung des kleineren Homologen **92** erzielten positiven Resultate wurden zu Anfang auch hier die gleichen Bedingungen gewählt (Abschnitt II.4.3). 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165** sollte in einem Temperaturbereich zwischen -15 bis 25 °C in Gegenwart des reaktiven Diens Diphenylisobenzofuran **107** durch Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) deprotoniert werden. Nach sechzehnständiger Reaktion in Diethylether bei Raumtemperatur konnte jedoch im Gegensatz zu dem unter II.4 beschriebenen Versuch kein reaktives Brückenkopf-Olefin durch ein entsprechendes Diels-Alder-Addukt nachgewiesen werden. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie des Rohproduktes ergaben auch keinerlei Hinweise auf mögliche Dimere der Brückenkopf-Olefine. Als einzige im Überschuß vorliegende Verbindung konnte das Edukt **165** identifiziert werden, daneben eine Vielzahl von Signalen, denen sich keine Produkte zuordnen ließen. Die Dünnschichtchromatographie zeigte, daß es sich um ein sehr schwer auftrennbares Gemisch handelte.



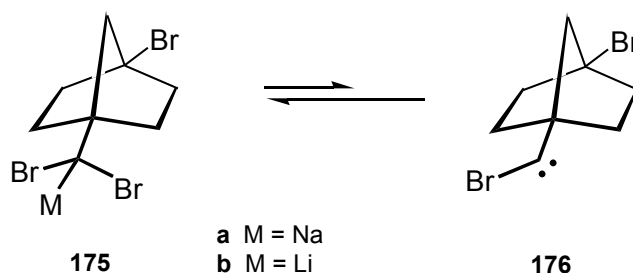
Hierbei konnte die mögliche Zersetzung eines oder mehrerer Produkte auf dem Kieselgel durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie weitestgehend ausgeschlossen werden. Um ein anderes Kation zu verwenden, wurde in den nächsten Versuchen Lithiumdiisopropylamid (LDA) zur Deprotonierung des Tribromids **165** eingesetzt. Dabei wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der Metallierung mit NaHMDS gearbeitet. Es wurde ebenfalls Diphenylisobenzofuran als Abfänger eingesetzt. Aber auch in diesem Fall zeigten die NMR-Spektren des Roh-Produktes, daß offenbar keine Ringerweiterung zu einem Brückenkopf-Olefin stattgefunden hatte. Neben dem Edukt **165** wurde auch hier wieder ein nichtidentifizierbares und schwer trennbares Produktgemisch erhalten. Eine konkrete Aussage über die Menge des nicht umgesetzten Tribromids **162** kann leider nicht getroffen werden, da sich eine Abtrennung als schwierig erwies. Für weitere Versuche wurde ein anderer Diels-Alder-Abfänger verwendet. Das Arbeiten mit Diphenylisobenzofuran bringt einige Nachteile mit sich. Ein wichtiger Aspekt sind die stark alkalischen Bedingungen beim Entfernen des überschüssigen, nicht umgesetzten Diphenylisobenzofurans. Möglicherweise könnten dabei Produkte zerstört werden, die zu einem besseren Verständnis der Versuche beitragen. Aus diesem Grund wurde Dimethylfuran **144** als Abfänger eingesetzt. Wenn auch **177** kein so reaktives Dien wie Diphenylisobenzofuran ist, so kann Dimethylfuran durch Destillation im Hochvakuum ohne Probleme entfernt werden und verlangt keine zusätzlichen Schritte bei der Aufarbeitung der Reaktion. Die weniger komplexe Struktur dieses Diens sollte darüber hinaus zu einer Vereinfachung der NMR-Spektren führen. Doch auch der Wechsel des Diels-Alder-Abfängers führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Wie schon vorher konnte nur ein Gemisch aus nicht umgesetztem Edukt **165** im Überschuß sowie nicht identifizierbarem Material gewonnen werden.

Tab.17: Zusammenfassung der ersten Experimente zur Metallierung von **165**

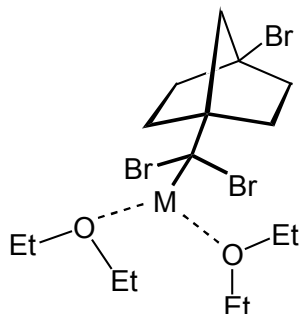
	Abfänger	Base	Lösungsmittel	Bedingungen	Produkt
A	Diphenylisobenzofuran	NaHMDS	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	Edukt sowie nicht identifizierbares Gemisch
B	Diphenylisobenzofuran	LDA	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	dito
C	Diphenylisobenzofuran	KHMDS	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	dito
D	Dimethylfuran	NaHMDS	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	dito
E	Dimethylfuran	LDA	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	dito
F	Dimethylfuran	KHMDS	Diethylether	-25°C→ Raumtemp.	dito

Die Ergebnisse der ersten Experimente geben Anlaß zu zwei Vermutungen: Das Tribromid **165** wurde nur zu einem Bruchteil metalliert, so daß ein oder mehrere Produkte von Umlagerungen nur in Spuren vorlagen, deren Signale in den NMR-Spektren der Rohprodukte nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Grund für diese unvollständige Deprotonierung könnte die Qualität der verwendeten Amidbase oder ein Arbeiten unter nicht exakt wasserfreien Bedingungen sein. Um diese möglichen Fehlerquellen auszuschließen, wurden die Reagenzien überprüft und die Experimente wiederholt. Dies brachte jedoch keine Veränderung der oben schon beschriebenen Ergebnisse. Daß sich die Deprotonierung von **165** aus sterischen Gründen als schwierig gestaltet, sollte weitestgehend ausgeschlossen werden. Die in Abschnitt II.4.3 beschriebenen Ergebnisse der Metallierung des kleineren Homologen **92** waren positiv.

Ein anderer Grund für die bisher gesammelten Ergebnisse könnte in der Reaktionsträgheit der metallierten Spezies **175** liegen, d. h. das Gleichgewicht der Reaktion zwischen Carbenoid **175** und freiem Carben **176** liegt auf der linken Seite.



Verantwortlich für diese Stabilität des Carbenoids **175** kann eine gute Koordination des Metall Ions durch Moleküle des Lösungsmittels sein. Gegebenenfalls könnten sogar komplexere Aggregaten der Carbenoide vorliegen.



Deswegen wurde versucht, durch die Wahl anderer äußerer Bedingungen das Gleichgewicht zugunsten des freien Carbens **176** zu verschieben. Zum einen wurden die Experimente D und E (Tab. 17) bei höheren Reaktionstemperaturen (Tab. 18, Experimente G und H) wiederholt. Dazu wurde als Lösungsmittel ausschließlich Dimethylfuran eingesetzt. Doch auch das Erwärmen der Reaktion auf über 90°C führte zu keinen anderen Ergebnissen.

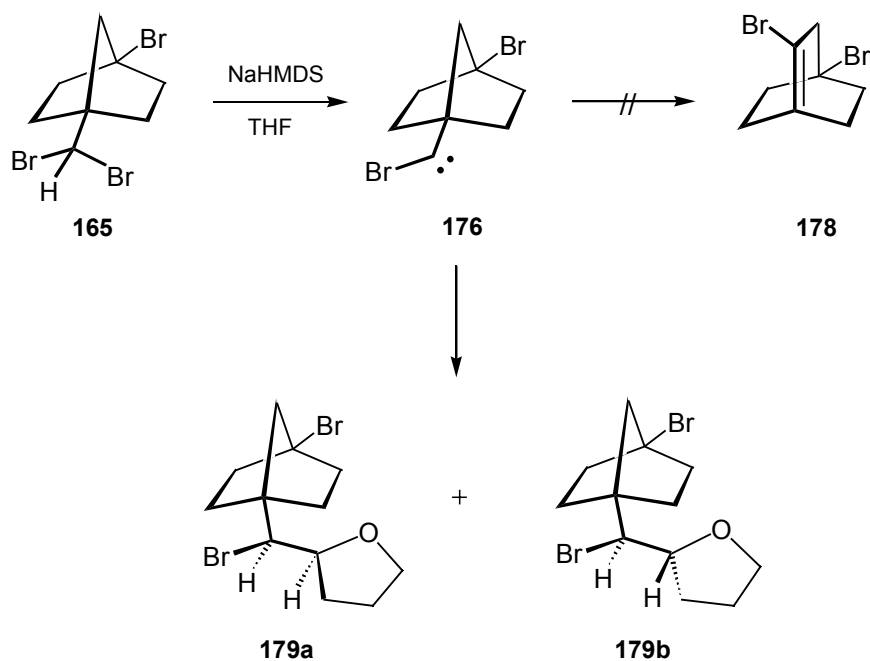
Ebenso sehr polare Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder der in der Enolatchemie oft verwendete Dimethylpropylidenharnstoff (DMPU) wurden eingesetzt, die Eliminierung des Bromids zu forcieren. Bei diesen sowie bei den folgenden Versuchen wurden bewußt ohne reaktive Diene als Abfänger gearbeitet, um die Produktspektren zu vereinfachen und um dadurch evtl. die Bildung von Brückenkopf-Dimeren zu beobachten.

Die Verwendung von DMPU brachte genau so wenig Erfolg wie der Gebrauch anderer Lösungsmittel wie z. B. *t*-Butylmethylether. Oft konnte ein Großteil des Edukts **165** zurückgewonnen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tab.18: weitere Experimente zur Metallierung und Folgechemie von **162**

	Base	Lösungsmittel	Bedingungen	Produkt
G	NaHMDS	Dimethylfuran	90°C	Edukt
H	LDA	Dimethylfuran	90°C	Edukt
I	NaHMDS	THF	68°C	THF-Addukt
K	LDA	Ether	25°C	Edukt
L	LDA	MTBE	58°C	Edukt
M	LDA	DMPU	150°C	Edukt
N	<i>n</i> -BuLi	Pentan	- 100°C	Carben-Dimer
O	<i>n</i> -BuLi	Pentan/THF 5:1	- 100°C	Carben-Dimer

Unter den Experimenten, die mit Amidbasen durchgeführt wurden, ist Versuch H hervorzuheben. Es ist das einzige Experiment, in dem das Vorliegen eines Carbens durch eine typische Reaktion nachgewiesen wurde. Statt einer Ringerweiterung zum anti-Bredt-Olefin beobachtete man eine C,H-Insertion in die α -Position des Lösungsmittels Tetrahydrofuran.



Erhalten wurden zwei Diastereomere **179a** und **179b** im Verhältnis 1:1 mit einer Gesamtausbeute von 38 %, von denen das (2*R*)-2-[(*S*)-1-Brom-1-(4-brom-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-methyl]tetrahydrofuran **179a** aus Chloroform kristallisierte. Mit Hilfe der Röntgenstruktur ließ sich die absolute Konfiguration des einen Diastereomeren **179a** ermitteln (Abb. 34).

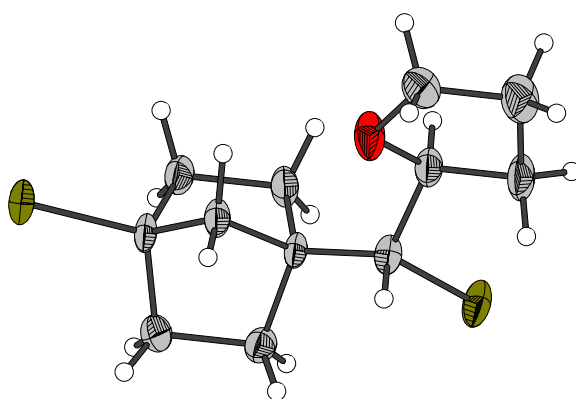


Abb.34: ORTEP-Darstellung von (2*R*)-2-[(*S*)-1-Brom-1-(4-brom-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-methyl]-tetrahydrofuran **179a**

Derartige Insertionsreaktionen in aktivierte C-H-Bindungen sind seit längerem bekannt^[68], und können als Nachweis für die Beteiligung freier Carbene gewertet werden. Hierbei kommt die Wechselwirkung des freien p-Orbitals am Singulett-Carben mit der α -C-H-Bindung zum tragen. Die direkte Nachbarschaft des Lösungsmittel läßt sie in Konkurrenz zu anderen Reaktionen des Carbens **176** treten, oder bei vergleichsweise kleinerer Aktivierungsenergie ausschließlich dominieren. Das Fehlen chiraler Information in Reagenz und Substrat führt zum Auftreten beider Diastereomere **179a** und **179b** im Verhältnis 1:1. Die Entstehung der THF-Addukte bei direkter Beteiligung des Carbenoids **175a** könnte nur über einen zweistufigen Mechanismus erklärt werden. Dies würde im ersten Schritt eine Deprotonierung des Tetrahydrofurans durch die metallierte Spezies **175a** erfordern. Diesem müßte eine nucleophile Substitution eines Bromid-Ions durch das Tetrahydrofuran-Anion **180** folgen. Dagegen sprechen drei Aspekte: erstens ist die Acidität des Tribromids **165** größer als die des Tetrahydrofurans, des Weiteren verlaufen nucleophile Substitutionen in neopentyl-Position sehr langsam bzw. sind vollständig auszuschließen. Letztlich hätte die Deprotonierung des Tetrahydrofurans die Bildung von Acetaldehyd zur Folge, das neben Ethen via Fragmentierung aus dem Anion **180** entsteht. Für das Auftreten solcher Fragmentierung waren jedoch keine Hinweise vorhanden (Abb.35).

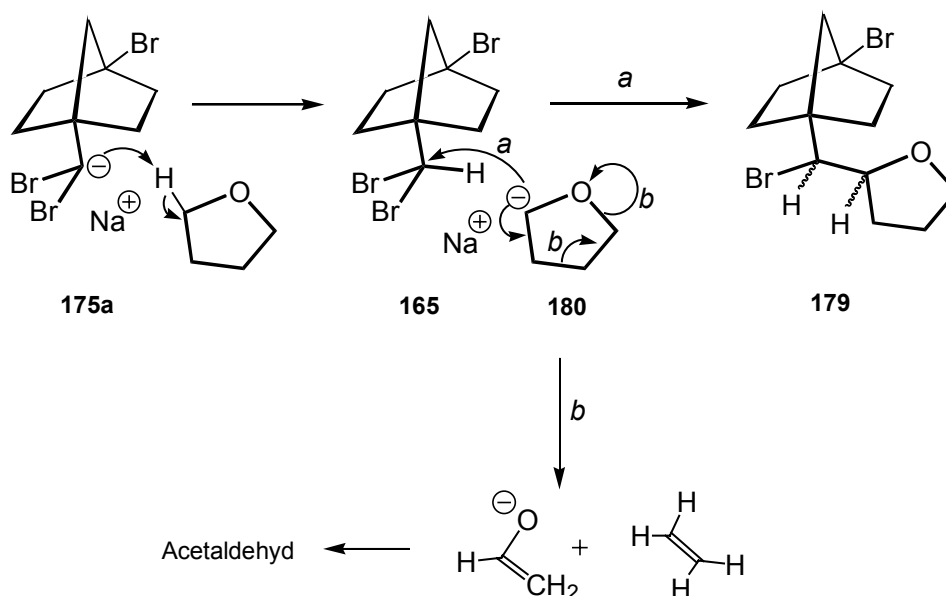
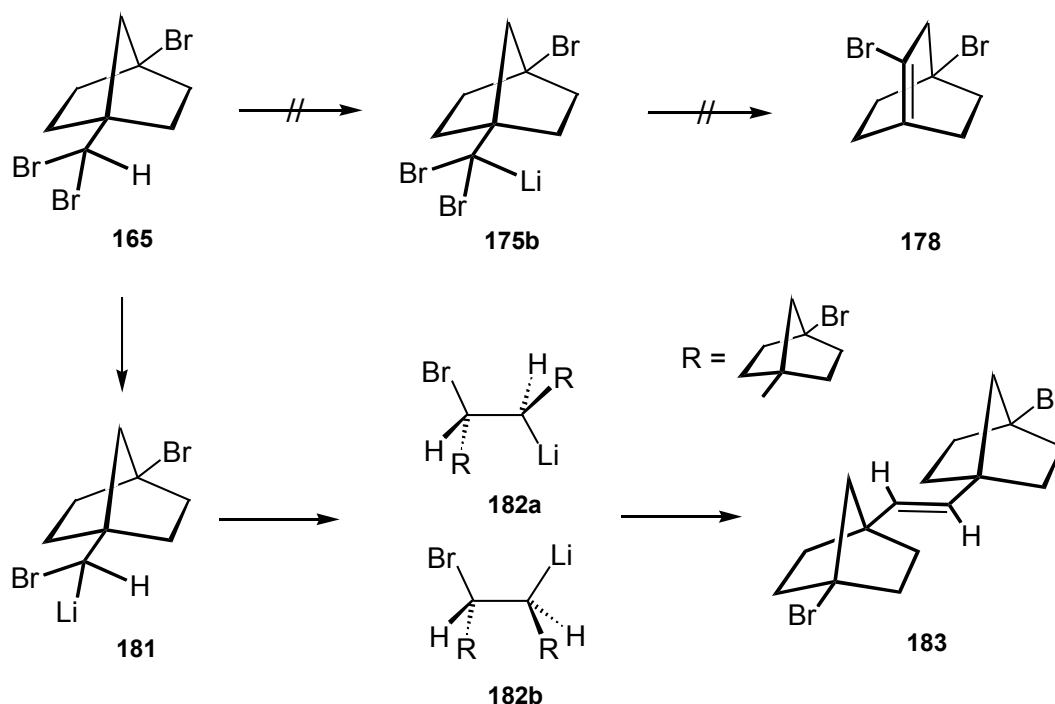


Abb.35: Bildung des THF-Addukts bei direkter Beteiligung von Carbenoid **175a**

Um eine weitere Vereinfachung bei der Deprotonierung und Einschränkung der Komponentenvielfalt zu erzielen, wurde ebenso *n*-Butyllithium als Base verwendet. Eine möglicherweise stattfindende stabilisierende Aggregation der Carbenoide unter Einbeziehung der konjugierten Amine der verwendeten Amidbasen und eine daraus resultierende Beeinträchtigung der Ringerweiterung sollte durch die Wahl des Systems *n*-Butyllithium/Pentan ausgeschlossen werden. Die bei der Verwendung

von Lithiumbasen konkurrierenden Prozesse der Deprotonierung und des Halogen-Metall-Austausches lassen sich bei genügend tiefen Temperaturen zu Gunsten erster Reaktion gestalten. Bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwies sich jedoch das Tribromid **165** in reinem Pentan als sehr schlecht löslich, während es im Gemisch Pentan/Tetrahydrofuran 5:1 in Lösung blieb (Tab.18 N, O). In beiden Fällen konnte aber auch unter diesen Bedingungen die Bildung eines Brückenkopf-Olefins nicht nachgewiesen werden. Statt dessen wurde jedesmal das disubstituierte Olefin **183** isoliert, dessen Entstehung auf eine Dimerisierung zweier Carbenoide zurückzuführen ist. Bei diesen Carbenoiden konnte es sich nur um die vom Typ **181** handeln, wie die Substitution der Doppelbindung im Olefin **183** eindeutig zeigt. Es hatte also ausschließlich ein Halogen-Metall-Austausch stattgefunden. Das Olefin **183** konnte mit einer Ausbeute von 43 % in einer sehr sauberen Reaktion gewonnen werden.

Der Prozeß der Dimerisierung von Carbenoiden läßt sich auf deren ambidenten Verhalten zurückführen. Betrachtet man diesen Prozeß im Sinne einer *Wurtz-Fittig*-Synthese, kann ein Carbenoid ähnlich einem Carbanion am anderen Carbenoid nucleophil angreifen.^[41,42] Unter Ausbildung einer Doppelbindung kann diese Spezies **182** via β -Eliminierung Natriumbromid verlieren. Voraussetzung für eine Eliminierung ist synperiplanare (**182b**) oder antiperiplanare Stellung (**182a**) von Metall und Halogenid. Aus welcher Konformation **179** bevorzugt eliminiert, ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. In reinem Pentan wird die *syn*-Eliminierung bevorzugt ablaufen, während in einem Pentan/Tetrahydrofuran-Gemisch auch anteilig *anti*-Eliminierung auftreten wird. Unabhängig davon zeigt die alleinige Isolierung des *E*-konfigurierten Olefins, daß eine Eliminierung nur dann erfolgt, wenn ebenfalls die sterisch anspruchsvollen Bicyclo[2.2.1]heptyl-Substituenten *anti* zueinander stehen.



Die Konfiguration der Doppelbindung wurde durch die Kopplung der ^{13}C -Satelliten im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Mit einer Kopplungskonstante der Satellitensignale von 16 Hz lässt sich dem Olefin eindeutig die *trans*-Konfiguration zuordnen.^[69]

Abgesehen von den Experimenten mit *n*-Butyllithium als Base, die den unerwünschten Halogen-Metall-Austausch zur Folge hatte und Versuch H, der Insertion des Carbens in Tetrahydrofuran, war allen anderen Experimenten eines gemeinsam. Es wurde jedesmal zum großen Teil Edukt **165** zurückgewonnen. In allen Fällen wurde mit 1.1 bis 1.2 Äquivalenten Amidbase gearbeitet. Gäbe es eine Reaktion oder mehrere, die ebenfalls Base verbrauchen und sind diese Reaktionen schneller als die Deprotonierung des Substrates **165**, dann könnten solche Reaktionen eine deutliche Konkurrenz darstellen. Die Folge dessen wäre die nur unvollständige Metallierung des Substrates, die sich in der Reisolierung dessen zeigt. An dieser Stelle soll noch einmal an die Experimente von Jones erinnert werden (siehe S. 7 und S. 68). Schon ab Pyrolyse-Temperaturen von 100°C beobachtete er die Bildung des acyclischen Produktes **35a**. Wenn auch solche retro-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht unbeträchtlichen Aktivierungsenergien verlaufen, die sich durchaus erst bei höheren Temperaturen realisieren lassen, wäre das Auftreten einer solchen Reaktion zumindest eine plausible Erklärung für einen hohen Verbrauch an Base. Möglicherweise kann die Anwesenheit der Bromsubstituenten an Position 1 und 3 im Molekül **175** einen positiven Einfluß auf das Herabsetzen der Aktivierungsenergie für eine solche retro-Diels-Alder-Reaktion haben. In Abbildung 36 ist eine solche Kaskade dargestellt, die einen hohen Verbrauch an Base erklären könnte.

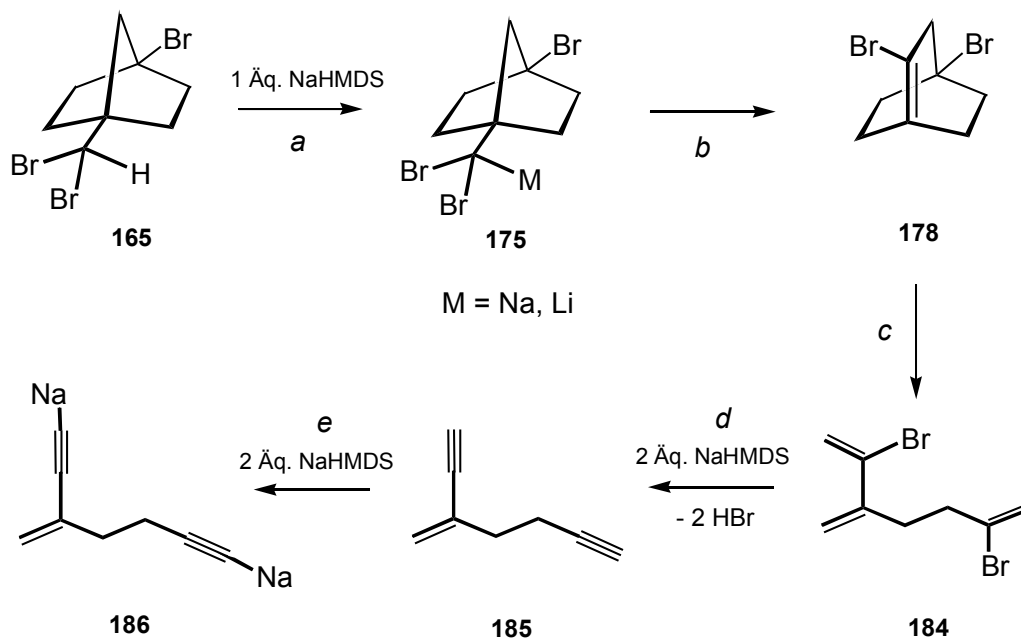
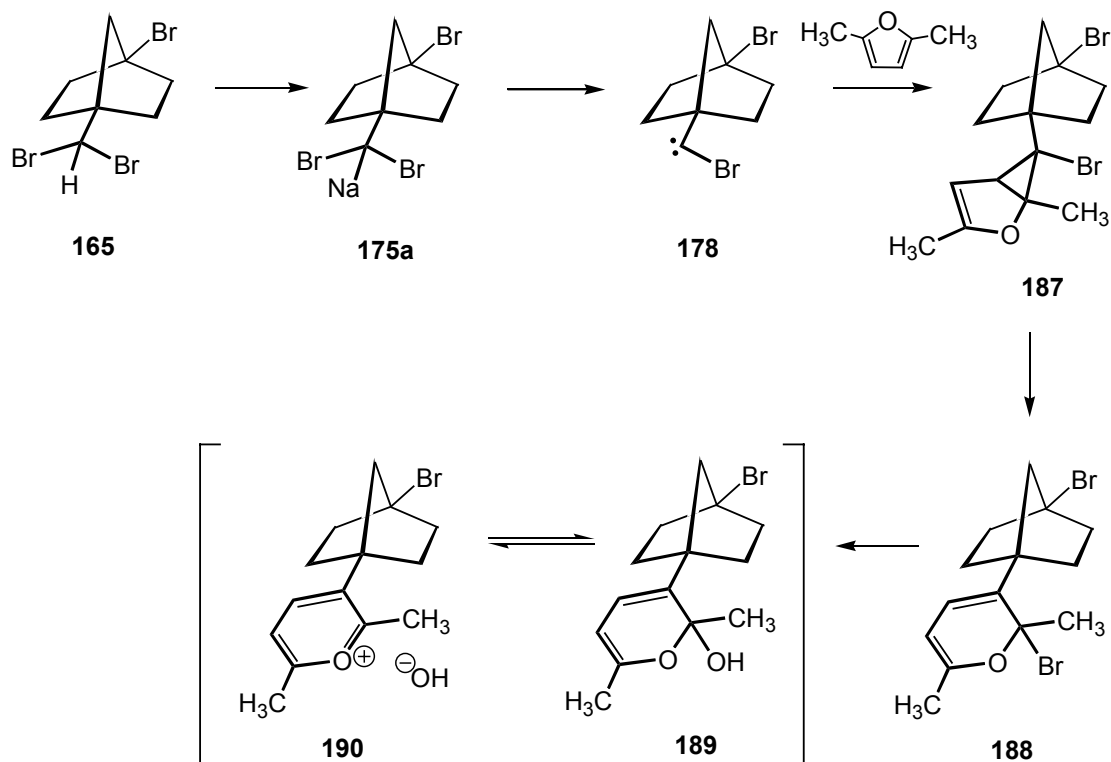


Abb.36: Umlagerungskaskade bei retro-Diels-Alder-Reaktion von **178**

Eine retro-Diels-Alder-Reaktion von **178** hätte die Bildung des dibromsubstituierten acyclischen Triens **184** zur Folge. Die Acidität dieses Vinylbromids könnte genügend groß sein, zwei Äquivalente Bromwasserstoff zu eliminieren. Die Konsequenz daraus wäre das Vorliegen eines Moleküls mit zwei terminalen Acetylen-Einheiten **185** mit durchaus hoher C-H-Acidität. Zwei weitere Äquivalente würden zur Deprotonierung von **185** benötigt. Bei höheren relativen Geschwindigkeiten der Schritte b, c, d und e gegenüber Reaktion a hätte dies einen Verlust von $\frac{4}{5}$ Base zur Folge. Bei der Verwendung von ca. 1.1 Äquivalenten Base stünde diese nur zu 20 % für die Deprotonierung von **165** zur Verfügung. Dies könnte das Zurückgewinnen von nicht unbeträchtlichen Mengen des Substrates zur Folge haben. Der Nachweis des protonierten Endiins **186** nach hydrolytischer Aufarbeitung wäre vermutlich nicht sehr einfach, da intermolekulare Reaktionen nicht auszuschließen sind.

Das Dianion des **186** ließe sich allerdings nachweisen, wenn bei der Aufarbeitung Trimethylsilylchlorid verwendet würde. Silylsubstituierte Acetylene sind in der Regel stabil und wären auch bei chromatographischen Trennverfahren beständig.

Aus diesen Gründen wurde ein weiterer Versuch zur Metallierung von **165** durchgeführt. In diesem Fall wurden mit 5.0 Äquivalenten NaHMDS gearbeitet und nach Ende der Reaktion mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) aufgearbeitet. Als Lösungsmittel wurde wieder Dimethylfuran verwendet, um evtl. doch ein Brückenkopf-Olefin in einer Abfang-Reaktion nachzuweisen. Nach Säulenchromatographie ließen sich 77 % eines polaren Produktes isolieren, welches sich als Pyranol **189** erwies. Edukt **165** wurde nicht gefunden und Hinweise auf trimethylsilylsubstituierte Acetylene waren ebenfalls nicht vorhanden.



Die Isolation des Pyranols **189** bestätigt allerdings das Auftreten des Carbens **178**. Nur war die Insertion in eine C-C-Bindung von **178** wieder nicht bevorzugt. Statt dessen wurde die Addition des Carbens an die Doppelbindung des Dimethylfurans zum Bromcyclopropan-Derivat **187** beobachtet. Derartig substituierte Cyclopropane unterliegen der elektrocyclischen Öffnung unter Ausbildung von Allyl-Kationen. Unter den Bedingungen der wäßrigen Aufarbeitung erfolgt eine Substitution des Bromid- gegen ein Hydroxid-Ion im Molekül **188**. Die Folge ist die Bildung des Pyranols **189**, das sehr wahrscheinlich im Gleichgewicht mit seinem Pyrillium-Salz **190** steht. Jedenfalls geben die Tieffeldverschiebungen der Protonen am aromatischen Pyranium deutliche Hinweise darauf. Mit Werten größer 7.0 ppm liegen die Protonen im aromatischen Bereich. Die Struktur des Pyranols (Pyrillium-Salzes) wurde mit Hilfe verschiedener zweidimensionaler NMR-Experimente (HMBC, INADEQUATE) gelöst.

Eine Beteiligung des bei der Aufarbeitung verwendeten Trimethylsilylchlorids konnte durch ein Kontrollexperiment ausgeschlossen werden. Allerdings wurden hier auch wieder 5.0 Äquivalente NaHMDS als Base verwendet. Pyranol **189** konnte zu 76% isoliert werden. Verglichen mit den Experimenten in den Tabellen 17 und 18 muß doch angenommen werden, daß die Deprotonierung des Substrates **165** mehr als ein Äquivalent Base erfordert. Wie die Bildung des Pyranols **189** zeigt, ist die Eliminierung zum freien Carben erfolgreich, die Insertion in den Bicyclus findet jedoch aufgrund von Konkurrenzreaktionen nicht statt. Von entgeltiger Entscheidung wäre die Realisierung eines Experimentes mit einem Überschuß Base, bei welchem dem Carben **176** keine anderen Reaktionswege zur Verfügung stehen (C,H-Insertion, 1,2-Additionen). Dazu müßte man wieder Diphenylisobenzofuran als Abfänger arbeiten sowie ein Lösungsmittel verwenden, welches keine aktivierten C,H-Bindungen enthält. Mit anderen Worten, Experiment A (Tabelle 17) muß noch mal bei Verwendung von 5.0 Äquivalenten Base durchgeführt werden.

III Experimenteller Teil

III.1 Allgemeines

III.1.1 Physikalische Meßgeräte

III.1.1.1 Kernresonanzspektrometer

Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren wurden mit dem Spektrometer *Bruker DPX 300* gemessen. ^{13}C - ^{13}C -INADEQUATE-Messungen wurden am *Bruker AMX 600* durchgeführt. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$) als internem Standard angegeben. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

III.1.1.2 Infrarotspektrometer

Die Infrarotspektren wurden mit einem *Perkin Elmer 881* Spektrometer aufgenommen. Die angegebenen Schwingungsfrequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

III.1.1.3 Massenspektrometer

Die Massenspektren wurden mit einem *MSI Conzept1 H* und einem *Hewlett-Packard GCMS-5995*-Massenspektrometer aufgenommen.

III.1.1.4 Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.

III.1.1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem *STOE Imaging Plate Diffraction System* gemessen. Die Messungen wurde bei 180 K durchgeführt, es wurde mit Graphit monochromatisierte Mo-K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ verwendet. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und wenn möglich anisotrop verfeinert.

III.1.1.6 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Büchi 530* gemessen und nicht korrigiert.

III.1.2 Chromatographische Methoden

III.1.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die DC wurde Kieselgel 60 F254 auf Glasplatten der Fa. *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte entweder mittels Cerammoniummolybdat- bzw. Kaliumpermanganat-Lösung mit anschließendem Erhitzen oder, falls möglich, durch UV-Licht.

III.1.2.2 Präparative Dickschichtchromatographie (PSC)

Für die PSC wurde Kieselgel 60 F 254 auf Glasplatten der Fa. *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht.

III.1.2.3 Säulenchromatographie (SC)

Chromatographische Trennungen wurden in Normalglas-Säulen über Kieselgel 60 (230-400 mesh ASTM) der Fa. *Merck* als Flash-Chromatographie mit Stickstoffüberdruck. Für Filtersäulen zur Abtrennung polarer Bestandteile wurde Florisil (100-200 mesh ASTM) der Fa. *Merck* verwendet. Die Zusammensetzungen der verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

III.1.3 Lösungsmittel und Arbeitsweise

Alle Reaktionen mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Reinstickstoff-Atmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmitteln wurden nach Standardverfahren^[72] gereinigt. Hexamethylphosphorsäuretriamid und N,N-Dimethylpropylidenharnstoff wurden von Bariumoxid abdestilliert. Dimethylfuran wurde mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

III.1.4 Herkunft und Synthese der Ausgangsverbindungen

n-Butyllithium (n-BuLi) wurde von der Fa. *Merck* als 1.6 M Lösung in Hexan, Methyllithium als 1.6 M Lösung in Diethylether von der *CHEMETALL AG*, Frankfurt und Phenyllithium als 1.8 M Lösung in Cyclohexan/Diethylether (3 : 8) von *Aldrich* erworben. Natriumbis(trimethylsilyl)amid wurde als 1.0 M Lösung in THF, ebenfalls von *Aldrich*, verwendet. Kaliumbis(trimethylsilyl)amid wurde als 0.5 M Lösung in Toluol freundlicherweise von P. Wessig und Dess-Martin-Periodinan von J. Schwarz und S. Hinze zur Verfügung gestellt. Polymergebundenes Pyridiniumchlorochromat wurde ebenfalls von P. Wessig zur Verfügung gestellt. Weitere Chemikalien wurden von *Acros*, *Aldrich*, *Fluka*, *Lancaster* und *Merck* erworben.

N-Hydroxypyridinthion wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[70]

III.2 Darstellung von Cyclopentan-1,3 dicarbonsäuredimethylester 59

III.2.1 Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 70

90.0 g (0.60 mol) KMnO_4 wurden in 1 l H_2O gelöst und auf 0°C gekühlt. Man gab 20.0 g (213 mmol) Norborn-2-en **69** in 50 ml Aceton hinzu. Anschließend wurde noch 30 min bei 0°C und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat mit konz. HCl angesäuert (pH 2). Der Filtrückstand wurde in 500 ml H_2O aufgenommen und unter Rühren und Kühlen bei 0°C mit 55 g Oxalsäure versetzt. Nach Entfärben der Suspension wurde mit konz. HCl angesäuert (pH 2). Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt und fünfmal mit je 400 ml Et_2O extrahiert. Nach Trocknen der gesammelten organischen Phasen mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 21.4 g (135 mmol, 64 %) als weißer Feststoff erhalten. Dicarbonsäure **70** wurde direkt zur Veresterung im nächsten Schritt eingesetzt.

III.2.2 Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 59

21.4 g (135 mmol) der Dicarbonsäure **70** wurden in 500 ml Methanol gelöst und mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde 36 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Diethylether aufgenommen. Man wusch die organische Phase zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und dreimal mit je 70 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation ($50\text{--}55^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-2}$ mbar) ergab 22.0 g (117 mmol, 87 %) des reinen Diesters **59**.

59:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.68 (s, 6H, 8- H_3 , 9- H_3), 2.70-3.00 (m, 2H, 1-H, 2-H), 1.80-2.30 (m, 6H, 2- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3): δ = 175.53 (s, C-6, C-7), 51.65 (q, C-8, C-9), 43.64 (d, C-1, C-3), 33.25 (t, C-2), 29.00 (t, C-4, C-5).

Die NMR-Daten stimmten mit denen der Literatur^[29] überein.

III.3 Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58

III.3.1 Versuch einer Darstellung von 58 nach Warner - Isolierung des 1,3-Bis(iodmethyl)cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylesters 72

Zu einer Lösung von 2.30 g (23.0 mmol, 1.31 Equiv., 3.20 ml) Diisopropylamin in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei 0°C 14.0 ml (22.5 mmol, 1.28 Equiv., 1.6 M-Lsg. in Hexan) n-Butyllithium getropft. Das Gemisch wurde 15 min bei 0°C gerührt. Bei -78°C gab man langsam 3.25 g (17.5 mmol) Diester **59** in 8 ml Tetrahydrofuran zu. Nach 10 min wurden 4.90 g (18.5 mmol, 1.06 Equiv., 1.52 ml) Diiodmethan in 8 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und 8 ml Tetrahydrofuran (THF) langsam zugegeben. Die Lösung wurde 2 h bei -78°C gerührt. Anschließend gab man 20 ml

gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung zu und ließ das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und zur verbleibenden Lösung wurden 25 ml H₂O gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben 6.23 g **60** als braunes Öl, das direkt in der nächsten Synthese eingesetzt wurde. 2.65 g (26.5 mmol, 3.68 ml) Diisopropylamin wurden in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0°C tropfte man langsam 16.5 ml (26.5 mmol, 1.6 M-Lsg. in Hexan) n-Butyllithium zu. Nach 15 min wurden bei -78°C 6.23 g **32** in 7 ml Tetrahydrofuran und 15 ml HMPT zugetropft. Die Lösung wurde 2.5 h bei -78°C gerührt und es wurde wie unter 3.3.1.1 aufgearbeitet. Nach einer Filtersäule (Kieselgel, Diethylether/Petrolether 1:2) wurden 3.05 g als braunes Öl erhalten. Durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne ließen sich 615 mg **58** in verunreinigte Form (Edukt **59**) abtrennen. Die Ausbeute wurde durch NMR-Integration bestimmt, sie betrug 13 % bezogen auf **59** (entspricht 450 mg, 2.3 mmol). Der Destillationsrückstand wurde in 5 ml Methanol aufgenommen. Nach 3 d fiel bei -25°C ein brauner Feststoff aus. Dieser wurde unter Eisbadkühlung rasch filtriert und aus Methanol umkristallisiert. Es verblieben 520 mg (1.10 mmol, 6% bezogen auf **59**) eines weißen Feststoffes (Fp. 78°C), der sich als cis-1,3-Bis(iodmethyl)cyclopentan-1,3-dicarbon-säuredimethylesters **72** erwies.

72:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (s, 6H, 8-H₃, 9-H₃), 3.38-3.49 (m, 4H, 10-H₂, 11-H₂), 3.02 (d, 1H, 2-H, J = 14.3 Hz), 2.37-49 (m, 2H, 4-H, 5-H), 1.75-1.87 (m, 2H, 4-H, 5-H), 1.71 (d, 1H, 2-H, J = 14.3 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 174.07 (s, C-6, C-7), 55.56 (s, C-1, C-3), 52.65 (q, C-8, C-9), 46.62 (t, C-2), 35.91 (t, C-4, C-5), 13.89 (t, C-10, C-11).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2962, 2945, 2920, 1740, 1733, 1728, 1689, 1450, 1312, 1302, 1213, 1208, 1196, 1168, 1157, 1019, 975, 818.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 466 (1, M⁺), 279 (12), 152 (12), 151(38), 127 (10), 119 (12), 107 (23), 93 (59), 91 (85), 77 (46), 59 (64), 39 (29), 15 (100).

C₁₁H₁₆I₂O₄ (466, 05): ber. C 28.35 H 3.46 I 54.46

gef. C 28.36 H 3.44 I 54.15

Von Verbindung **72** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 3, S.17).

III.3.2 Kontrollexperiment zur Bildung von 72

0.85 ml (0.60 mmol, 1.00 Equiv.) Diisopropylamin wurden in 3.5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann wurden 0.39 ml n-Butyllithium (0.60 mmol, 1.00 Equiv., 1.6 M-Lösung in Hexan) langsam zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -86°C gekühlt und 200 mg (0.60 mmol) 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbon-säuredimethylester **60** in 0.6 ml wasserfreiem

Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren gab man 0.20 ml (2.40 mmol) Diiodmethan in 0.50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 0.80 ml HMPT zu. Man ließ die Reaktion innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmen und weitere 8 h rühren. Anschließend kühlte man auf 0°C und hydrolysierte mit 3 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach Vereinigen der organischen Phasen und Trocknen mit Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Fällern und Kristallisieren aus Methanol ließen sich 38 mg (0.08 mmol, 13% bezogen auf **60**) der cis-Verbindung **72** isolieren. Die Bildung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** wurde nicht beobachtet.

III.3.3 Versuche zur Verbesserung der Darstellung von **58**

III.3.3.1 Zweistufige Synthesen

III.3.3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 1-halogenmethylsubstituierter Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60a-c** in Gegenwart von HMPT

Eine Lösung von 1.18 g (11.8 mmol, 1.10 Equiv., 1.64 ml) Diisopropylamin in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde auf 0°C gekühlt, und man tropfte 7.4 ml (11.8 mmol, 1.10 Equiv., 1.6 M-Lsg. in Hexan) n-Butyllithium zu. Nach 15 min rühren wurde die Lösung auf -78°C gekühlt, und man gab 2.00 g (10.6 mmol) Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** in 6 ml Tetrahydrofuran langsam zu. Nach 10 min wurden 8 Equiv. des Dihalogenmethans in 10 ml Tetrahydrofuran und 14 ml HMPT über 20 min zugetropft. Man ließ die Lösung in einem Zeitraum von 3 h auf Raumtemp. erwärmen und weitere 12 h rühren. Es wurde auf 0°C gekühlt und 15 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung-Lösung wurden zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether und wusch die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit je 20 ml gesättigter Lithiumchlorid-Lösung. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindungen **60a**, **60b** und **60c** ließen sich durch Destillation isolieren.

III.3.3.1.1.1 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60c**

Es wurde nach III.3.3.1.1 verfahren. Es wurden 23.2 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 7.00 ml) Diiodmethan verwendet. Durch Destillation (100-125°C/5·10⁻² mbar) konnten 1.80 g (5.51 mmol, 52 %) von **60c** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

60c:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.65-3.80 (m, 6 H, 8-H₃, 9-H₃), 3.38-3.48 (m, 2H, 10-H₂), 2.85-3.06 (m, 1H, 3-H), 1.63-2.62 (m, 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 175.36, 174.70, 174.95, 174.37 (s, C-6, C-7), 55.41, 54.70 (s, C-1), 52.42, 51.81 (q, C-8, C-9), 43.33, 42.99 (d, C-3), 39.89, 39.34 (t, C-5), 36.41, 36.37 (t, C-2), 29.25, 29.08 (t, C-4), 13.54, 13.12 (t, C-10).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur^[25] überein.

III.3.3.1.1.2 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60b**

Es wurde nach III.3.3.1.1 verfahren. Es wurden 14.4 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 6.50 ml) Dibrommethan verwendet. Durch Destillation (95-120°C/5·10⁻² mbar) konnten 1.59 g (5.72 mmol, 54 %) von **60b** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

60b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.65-3.77 (m, 6H, 8-H₃, 9-H₃), 3.55-3.62 (m, 2H, 10-H₂), 2.83-3.06 (m, 1H, 3-H), 1.67-2.59 (m, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 175.45, 174.73, 174.99, 174.46 (s, C-6, C-7), 55.77, 55.10 (s, C-1), 52.46, 51.87 (q, C-8, C-9), 43.37, 43.16 (d, C-3), 38.88, 38.65 (t, C-10), 38.84, 38.11 (t, C-5), 35.23, 35.11 (t, C-2), 29.28, 29.16 (t, C-4).

III.3.3.1.1.3 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60a**

Es wurde nach III.3.3.1.1 verfahren. Es wurden 12.2 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 6.00 ml) Bromchlor-methan verwendet. Durch Destillation (85-100°C/5·10⁻² mbar) konnten 2.16g (9.75 mmol, 92 %) von **60a** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

60a:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.60-3.70 (m, 8H, 8-H₃, 9-H₃, 10-H₂), 2.82-3.05 (m, 1H, 3-H), 1.68-2.55 (m, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 175.66, 174.83, 175.00, 174.59 (s, C-6, C-7), 56.03, 55.39 (s, C-1), 52.42, 51.85 (q, C-8, C-9), 49.97, 49.74 (t, C-10), 43.35, 43.23 (d, C-3), 37.68, 37.13, 34.51, 34.23, 29.23, 29.17 (t, C-2, C-4, C-5).

III.3.3.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 1-halogenmethylsubstituierter Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60a-c** ohne HMPT

Eine Lösung von 1.18 g (11.8 mmol, 1.10 Equiv., 1.64 ml) Diisopropylamin in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde auf 0°C gekühlt und anschließend 7.4 ml (11.8 mmol, 1.10 Equiv., 1.6 M-Lsg. in Hexan) n-Butyllithium zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und es wurden 2.00 g (10.6 mmol) Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** in 6 ml Tetrahydrofuran langsam zugegeben. Nach 10 min wurden 8 Equiv. des Dihalogenmethans in 10 ml Tetrahydrofuran über 20 min zugetropft. Man ließ die Lösung in einem Zeitraum von 3 h auf Raumtemp. erwärmen und weitere 12 h rühren. Es wurde auf 0°C gekühlt und 15 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung-Lösung wurden zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man extrahierte die wäßrige

Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindungen **60a**, **60b** und **60c** ließen sich durch Destillation isolieren.

III.3.3.1.2.1 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60c**

Es wurde nach III.3.3.1.2 verfahren. Es wurden 23.2 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 7.00 ml) Diiodmethan verwendet. Durch Destillation (100-125°C/5·10⁻² mbar) konnten 1.72 g (5.26 mmol, 50 %) **60c** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

III.3.3.1.2.2 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60b**

Es wurde nach III.3.3.1.2 verfahren. Es wurden 14.4 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 6.50 ml) Dibrommethan verwendet. Durch Destillation (95-120°C/5·10⁻² mbar) konnten 1.29 g (4.66 mmol, 44 %) **60b** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

III.3.3.1.2.3 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **60a**

Es wurde nach III.3.3.1.2 verfahren. Es wurden 12.2 g (94.4 mmol, 8.00 Equiv., 6.00 ml) Bromchlor-methan verwendet. Durch Destillation (85-100°C/5·10⁻² mbar) konnten 961 mg (4.35 mmol, 41 %) **60a** als Diastereomerengemisch erhalten werden.

III.3.3.1.3 Cyclisierungsversuche zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** allgemeine Arbeitsvorschrift in Gegenwart von HMPT

Zu einer Lösung von 400 mg (4.00 mmol, 1.15 Equiv., 552 µl) Diisopropylamin in 40 ml wasserfreiem THF tropfte man bei 0°C 2.50 ml n-BuLi (4.00 mmol, 1.15 Equiv., 1.6 M-Lsg. in Hexan). Nach 15 min Rühren wurden 7.2 ml HMPT zugegeben und die Lösung auf -78°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 3.60 mmol (1.0 Equiv.) der jeweiligen Halogenverbindung **60a-c** in 14.0 ml THF zu und ließ das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und weitere 8 h rühren. Anschließend wurde mit 15 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde **58** durch Destillation isoliert.

III.3.3.1.3.1 Aus 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c

Es wurde nach III.3.3.1.3 gearbeitet. Es wurden 1.17 g (3.60 mmol) **60c** verwendet. Die Destillation (60-65°C/5·10⁻² mbar) ergab 580 mg (2.95 mmol, 82 %) **58**.

III.3.3.1.3.2 Aus 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b

Es wurde nach III.3.3.1.3 gearbeitet. Es wurden 997 mg (3.60 mmol) **60b** verwendet. Die Destillation (60-65°C/5·10⁻² mbar) ergab 155 mg (0.79 mmol, 22 %) **58**.

III.3.3.1.3.3 Aus 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a

Es wurde nach III.3.3.1.3 gearbeitet. Die Analyse der Roh-NMR-Spektren ergab, daß Bicyclus **58** nicht gebildet wurde.

III.3.3.1.4 Cyclisierungsversuche zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester 58 – allgemeine Arbeitsvorschrift ohne HMPT

Zu einer Lösung von 400 mg (4.00 mmol, 1.15 Equiv., 552 µl) DPA in 40 ml wasserfreiem THF tropfte man bei 0°C 2.50 ml n-BuLi (4.00 mmol, 1.15 Equiv., 1.6 M-Lsg. in Hexan). Nach 15 min Rühren wurde die Lösung auf -78°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 3.60 mmol (1.0 Equiv.) der jeweiligen Halogenverbindung **60a-c** in 14.0 ml THF zu und ließ das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und weitere 8 h rühren. Anschließend wurde mit 15 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde **58** durch Destillation isoliert.

III.3.3.1.4.1 Aus 1-Iodmethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60c

Es wurde nach III.3.3.1.4 gearbeitet. Es wurden 1.17 g (3.60 mmol) **60c** verwendet. Die Destillation (60-65°C/5·10⁻² mbar) ergab 292 mg (1.48 mmol, 41 %) **58**.

III.3.3.1.4.2 Aus 1-Brommethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60b

Es wurde nach III.3.3.1.4 gearbeitet. Die Analyse der Roh-NMR-Spektren ergab, daß Bicyclus **58** nicht gebildet worden war.

III.3.3.1.4.3 Aus 1-Chlormethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester 60a

Es wurde nach III.3.3.1.4 gearbeitet. Die Analyse der Roh-NMR-Spektren ergab, daß Bicyclus **58** nicht gebildet worden war.

III.3.3.2 Eintopf-Verfahren

III.3.3.2.1 Ohne Cosolvens - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 17.04 ml n-Butyllithium (27.3 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 3.54 ml Diisopropylamin (27.2 mmol) in 60 ml des jeweiligen wasserfreiem Lösungsmittels bei 0 °C, gab man nach Kühlen der Mischung auf –78 °C langsam 2.00 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** (10.7 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels. Anschließend ließ man die Lösung auf 0 °C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Danach wurde erneut auf –78°C gekühlt. Dann wurden 980 µl Diiodmethan (12.2 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese fünfmal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert.

III.3.3.2.1.1 Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.1 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. **58** wurde nicht gebildet.

III.3.3.2.1.2 Mit *t*-Butylmethylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.1 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde *t*-Butylmethylether verwendet. **58** wurde nicht gebildet.

III.3.3.2.1.3 Mit Diethylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.1 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet. **58** wurde nicht gebildet.

III.3.3.2.2 Mit Hexamethylphosphorsäuretriamid als Cosolvens - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 17.04 ml n-Butyllithium (27.3 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 3.54 ml Diisopropylamin (27.2 mmol) in 60 ml des jeweiligen wasserfreiem Lösungsmittels bei 0 °C, gab man bei einer Temp. von –20 °C bis –30 °C unter intensiven Rühren 3.7 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (2.0 Equiv., 21.4 mmol). Nach Kühlen der Mischung auf –78 °C wurden langsam 2.00 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** (10.7 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels zugegeben. Anschließend ließ man die Lösung auf 0 °C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Danach wurde erneut auf –78°C gekühlt. Danach wurden 980 µl Diiodmethan (12.2 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase 3 mal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese 5 mal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert.

III.3.3.2.2.1 Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. Das Produkt **58** wurde nur in Spuren gebildet (¹H-NMR-Spektrum). Auf eine Isolation durch Destillation wurde verzichtet.

III.3.3.2.2.2 Mit *t*-Butylmethylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde *t*-Butylmethylether verwendet. Nach Destillation ließen sich 397 mg (2.03 mmol, 19%) des Bicyclus' **58** als farbloser Feststoff gewinnen (Kp. 58-60 °C/1.0·10⁻³ mbar).

Eine analysenreine Probe konnte durch Kristallisation aus Hexan gewonnen werden (Fp. 27-28 °C).

58:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.72-1.70 (m, 2 H; 5-, 6-H_{endo}), 1.97-2.01 (m, 4 H; 2-H₂, 3-H₂), 2.12-2.16 (m, 2 H; 5-, 6-H_{exo}), 3.69 (s, 6 H; OCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 29.72 (C-2, C-3), 44.51 (C-5, C-6), 48.98 (C-1, C-4), 51.65 (OCH₃), 172.96 (C=O).

IR (film) [cm⁻¹]: 1723.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 198 (0.40) [M⁺], 167 (18), 166 (36), 138 (24), 137 (18), 107 (89), 79 (100), 78 (16), 77 (36), 59 (43).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.22): ber. C 60.60 H 7.12
gef. C 60.31 H 6.86

III.3.3.2.2.3 Mit Diethylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet. Nach Destillation ließen sich 504 mg (2.57 mmol, 24%) des Bicyclus' **58** gewinnen.

III.3.3.2.3 Mit Dimethylpropylidenharnstoff als Cosolvens – Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 17.04 ml n-Butyllithium (27.3 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 3.54 ml Diisopropylamin (27.2 mmol) in 60 ml des jeweiligen wasserfreiem Lösungsmittels bei 0 °C, gab man bei einer Temp. von –20 °C bis –30 °C unter intensivem Rühren 2.6 ml Dimethylpropylidenharnstoff (2.0 Equiv., 21.4 mmol). Nach Kühlen der Mischung auf –78 °C wurden langsam 2.00 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** (10.7 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels zugegeben. Anschließend ließ man die Lösung auf 0 °C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Danach wurde erneut auf –78°C gekühlt. Dann wurden 980 µl Diiodmethan (12.2 mmol) in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese fünfmal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung, um das DMPU zu entfernen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert.

III.3.3.2.3.1 Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.3 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. Das Produkt **58** wurde nur in Spuren gebildet (1H -NMR-Spektrum). Auf eine Isolation durch Destillation wurde verzichtet.

III.3.3.2.3.2 Mit Methyl-tert-butylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde *t*-Butylmethylether verwendet. Nach Destillation ließen sich 314 mg (1.61 mmol, 15%) des Bicyclus' **58** isolieren.

III.3.3.2.3.3 Mit Diethylether als Lösungsmittel

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet. Nach Destillation ließen sich 442 mg (2.26 mmol, 21%) des Bicyclus' **58** gewinnen.

III.3.3.2.4 Darstellung von **58** in Abhängigkeit von der verwendeten Menge HMPT - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 17.04 ml n-Butyllithium (27.3 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 3.54 ml Diisopropylamin (27.2 mmol) in 60 ml wasserfreiem Diethylether bei 0 °C, gab man bei einer Temp. von –20 °C bis –30 °C unter intensiven Rühren die jeweilige Menge HMPT zu. Nach Kühlen der Mischung auf –78 °C wurden langsam 2.00 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** (10.7 mmol) in 10 ml Diethylether zugegeben. Anschließend ließ man die Lösung auf 0 °C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Danach wurde erneut auf –78°C gekühlt. Danach wurden 980 µl Diiodmethan (12.2 mmol) in 10 ml Diethylether über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese fünfmal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert.

III.3.3.2.4.1 4.0 Equiv.

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.4 gearbeitet. Es wurden 4.0 Equiv. HMPT verwendet (7.4 ml, 42.8 mmol). Nach Destillation wurden 629 mg (3.21 mmol, 30%) von **58** isoliert.

III.3.3.2.4.2 8.0 Equiv.

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.4 gearbeitet. Es wurden 8.0 Equiv. HMPT verwendet (14.8 ml, 85.6 mmol). Nach Destillation wurden 670 mg (3.41 mmol, 32%) von **58** isoliert.

III.3.3.2.5 Darstellung von **58** in Abhängigkeit von der Temp. bei der Zugabe des Reagenz Diiodmethan - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 17.04 ml n-Butyllithium (27.3 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 3.54 ml Diisopropylamin (27.2 mmol) in 60 ml wasserfreiem Diethylether bei 0 °C, gab man bei einer Temp. von –20 °C bis –30 °C unter intensiven Rühren 7.4 ml HMPT (4.0 Equiv., 42.8 mmol) zu. Nach Kühlen der Mischung auf –78 °C wurden

langsam 2.00 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** (10.7 mmol) in 10 ml Diethylether zugegeben. Dann ließ man das Gemisch auf 0°C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Anschließend brachte man die Lösung auf den jeweiligen Temperaturbereich und es wurden 980 µl Diiodmethan (12.2 mmol) in 10 ml Diethylether über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase 3 mal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese 5 mal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert.

III.3.3.2.5.1 Zwischen -25 und 0°C

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.5 gearbeitet. Das Alkylierungsmittel wurde im Temp.bereich zwischen -25 und 0°C zugegeben. Nach Destillation wurden 776 mg (3.96 mmol, 37%) **58** erhalten.

III.3.3.2.5.2 Bei Raumtemperatur

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift III.3.3.2.5 gearbeitet. Das Alkylierungsmittel wurde bei Raumtemp. zugegeben. Nach Destillation wurden 398 mg (2.03 mmol, 19%) **58** erhalten.

III.3.3.2.6 Darstellung von **58** in Abhängigkeit von der verwendeten Menge Substrat - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt durch Zugabe von 2.5 Equiv. *n*-Butyllithium (1.6 M-Lösg. in Hexan) zu einer Lösung von 2.5 Equiv. Diisopropylamin in wasserfreiem Diethylether bei 0 °C, gab man bei einer Temp. von -20 °C bis -30 °C unter intensiven Rühren 4.0 Equiv. HMPT zu. Nach Kühlen der Mischung auf -78 °C wurden langsam 1.0 Equiv. Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester **59** in Diethylether zugegeben. Anschließend ließ man die Lösung auf 0 °C erwärmen und bei dieser Temp. weitere 15 min rühren. Danach wurde auf 0°C gekühlt. Danach wurden 2.0 Equiv. Diiodmethan in Diethylether über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase 3 mal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wusch man diese 5 mal mit je 50 ml gesättigter Lithiumchloridlösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert. Die Zeiten der Zugabe sämtlicher Chemikalien wurde proportional den Mengen angepaßt. Die in der allgemeinen Vorschrift angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Einsatz von 2.00 g Substrat.

Tab.19: Darstellung von 58

Diisopropylamin in ml (mmol)	0.89 (6.8)	1.77 (13.6)	3.54 (27.2)	7.08 (54.4)	14.2 (109)
n-Butyllithium in ml (mmol)	4.3 (6.8)	8.5 (13.6)	17.0 (27.2)	34 (54.4)	68 (109)
Diethylether in ml (mmol)	15	30	60	120	240
HMPT in ml (mmol)	1.85 (10.7)	3.7 (21.4)	7.4 (42.8)	14.8 (85.6)	29.6 (171)
Substrat 58 in g (mmol)	0.5	1 (5.35)	2 (10.7)	4 (21.4)	8 (42.8)
Diethylether in ml	2.5	5	10	20	40
Diiodmethan in ml (mmol)	0.43 (5.6)	0.86 (10.7)	1.72 (21.4)	3.44 (42.8)	6.88 (85.6)
Diethylether in ml	2.5	5	10		
Ausbeute in %	46	39	37 (58)	18	< 10

III.3.3.2.7 Bei langsamer Zugabe des Alkylierungsreagenzes

Es wurde nach der Vorschrift III.3.3.2.5 gearbeitet. Nach Bildung des Bisenolats ließ man das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmen und weiter bei dieser Temp. rühren. Anschließend gab man mittels einer Spritzenpumpe 1.00 ml Diiodmethan in 20 ml Diethylether über einen Zeitraum von 1.5 h zu. Nach Beendigung und Aufarbeitung der Reaktion konnten 456 mg (2.35 mmol, 22%) **58** erhalten werden.

III.4 Versuch einer Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylester 68

III.4.1 Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuremonomethylester 86

10.0 g (53.7 mmol) **59** wurden in 130 ml Methanol gelöst und am Rückfuß erhitzt. Dazu gab man über einen Zeitraum von 2 h mittels einer Spritzenpumpe 3.55 g (53.7 mmol, KOH mit 14 % Wasser) KOH (in 30 ml Methanol). Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Danach wurde mit konz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert und viermal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 7.02 g (40.8 mmol, 76 %) **86** als Diastereomerengemisch, welches nicht getrennt wurde. Das Produkt wurde keiner weiteren Reinigung unterzogen und direkt in der folgenden Synthese eingesetzt.

86a und 86b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.80-2.35 (m, 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.75-3.05 (m, 2 H, 1-H, 3-H), 3.69 (s, 3 H, OCH₃), 11.05 (s breit, COOH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 29.05, 29.24, 29.71, 29.81 (4 t, C-4_a, C-4_b, C-5_a, C-5_b), 32.70, 33.04 (2 t, C-2_a, C-2_b), 43.14, 43.20, 43.59, 43.77 (4 d, C-1_a, C-1_b, C-3_a, C-3_b), 51.82, 51.84 (2 q, OC_aH₃, OC_bH₃), 175.69, 176.16 (2 s, C_aOOCH₃, C_bOOCH₃), 181.41, 181.98 (2 s, C_aOOH, C_bOOH).

IR (film) [cm⁻¹]: 3244, 3122, 3076, 2990, 2978, 2971, 2958, 1737, 1726, 1715, 1710, 1704, 1693.

HRMS (70 eV, EI): C₈H₁₀O₃ (-H₂O): ber. 154,06300; gef. 154.06294.

C₉H₁₂O₄ (184.19): ber. C 55.19 H 7.02

gef. C 55.80 H 7.02

III.4.2 3-(Hydroxymethyl)cyclopentan-1-carbonsäuremethylester 88

4.74 ml (47.1 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex (95proz. in Dimethylsulfid) wurden in 130 ml wasserfreiem THF gelöst. Dazu gab man bei 0 °C 6.75 g (39.2 mmol) des Monoesters **86**. Danach wurde 10 h bei Raumtemp. und weitere 12 h am Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und viermal mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 4.70 g (29.7 mmol, 76 %) des Alkohols **88** als Diastereomeregemisch.

88a und 88b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-2.30 (m, 7H; 2-H₂, 3-H, 4-H₂, 5-H₂), 2.70-2.90 (m, 1H; 1-H), 3.50-3.60 (2xd, 2H; 7-H₂), 3.66 (s, 3H; 8-H₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.34/29.75 (t, 2xC-4, 2xC-5), 32.38/32.90 (t, 2xC-2), 41.47/42.10 (d, 2xC-3), 43.01/43.62 (d, 2xC-1), 51.70/ 51.72 (q, 2xC-8), 67.08/67.21 (t, 2xC-7), 176.92/177.00 (q, 2xC-6).

IR (film) [cm⁻¹]: 3450, 2955, 2872, 1735, 1721.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 141 (15) [M⁺ -OH], 109 (22), 81 (100), 80 (16), 79 (20), 67 (31), 59 (17), 55 (15), 41 (19).

C₈H₁₄O₃ (158.19): ber. C 60.72 H 8.92

gef. C 59.05 H 8.90

III.4.3 3-(Iodmethyl)cyclopentan-1-carbonsäuremethylester **66**

6.09 g (24.0 mmol) Iod und 6.29 g (24.0 mmol) Triphenylphosphan wurden in 70 ml wasserfreiem Methylenchlorid vorgelegt. Dazu gab man eine Spatelspitze Imidazol. Bei 0 °C tropfte man eine Lösung von 3.16 g (20.0 mmol) des Alkohols **88** in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid dazu, ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und rührte bei dieser Temp. noch weitere 12 h. Dann gab man 100 ml gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung dazu und extrahierte dreimal mit Diethylether. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 25:1) gereinigt. Man erhielt 2.59g (9.20 mmol, 46%) des Iodids **66**.

66:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-2.40 (m, 7H; 2-H₂, 3-H, 4-H₂, 5-H₂), 2.75-2.95 (m, 1H; 1-H), 3.19 (d, 2H; 7-H₂), 3.64 (s, 3H; 8-H₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 11.81/11.88 (t, C-7), 28.82/28.95, 29.47/29.61, 32.29/32.44 (t, C-2, C-4, C-5), 42.74/42.85 (d, C-3), 43.68/43.75 (d, C-1), 51.55/51.40 (q, C-8), 176.50/176.36 (q, C-6).

IR (film) [cm⁻¹]: 2949, 1730, 1728, 1435, 1296, 1197, 1176, 1163, 985, 601.

HRMS (70 eV, EI): C₈H₁₃O₂I: ber. 267.99603; gef. 267.99364.

III.4.4 Versuch einer Cyclisierung zu Bicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylester **68**

160 µl Diisopropylamin (1.22 mmol) wurden in 5 ml wasserfreiem Methyl-t-butylether gelöst. Dazu gab man 764 µl (1.22 mmol) einer n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) und darauf 260 µl (2.14 mmol) Dimethylpropylidenharnstoff. Anschließend tropfte man bei -78 °C 300 mg (1.11 mmol) des Iodids **66** in 3 ml wasserfreiem Methyl-t-butylether langsam dazu. Die Reaktionsmischung ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührte weitere 12 h bei dieser Temp.. Man hydrolysierte mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und extrahierte dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein Rückstand von 0.45 g. Nach Charakterisierung durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte die Zielverbindung **68** nicht nachgewiesen werden. Die Spektren zeigten lediglich das Vorhandensein von leicht verunreinigtem Edukt.

III.5 Darstellung von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan **90** sowie weiterer 1,4-disubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane

III.5.1 Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester **93**

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 2.00 g Diester **58** (10.1 mmol) in 60 ml Methanol gab man über einen Zeitraum von 1.5 h eine Lösung von 404 mg Kaliumhydroxid (7.20 mmol) in 10.0 ml Methanol. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde kochen und entfernte danach das Lösungsmittel im Vakuum vollständig. Der Rückstand wurde in 40 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit je 25 ml Methylenchlorid gewaschen. Nach Ansäuern der wässrigen Lösung (pH 1) wurde diese viermal mit je 25 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 1.44 g des Monoesters **93** als gelben Feststoff. Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform/Heptan (3:1) ergab 1.36 g **93** (73%) als analysenreine Substanz (Fp. 69 °C).

93:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.69-1.80 (m, 2 H; 5-, 6-H_{endo}), 2.00- 2.07 (m, 4 H; 2-H₂, 3-H₂), 2.15-2.25 (m, 2 H; 5-, 6-H_{exo}), 3.70 (s, 3 H; OCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 29.61, 29.73 (C-2, C-3), 44.48 (C-5, C-6), 48.76, 49.06 (C-1, C-4), 51.73 (OCH₃), 172.82 (CO₂Me), 178.29 (COOH).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1728.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%) 184 (0.42) [M⁺], 152 (22), 139 (7), 124 (16), 123 (15), 107 (69), 97 (10), 81 (21), 80 (17), 79 (100), 77(35).

C₉H₁₂O₄ (184.19): ber. C 58.69 H 6.57

gef. C 58.34 H 6.30

III.5.2 1-Methyl-4-(2-thioxo-1,2-dihydro-1-pyridinyl)bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarboxylat **94**

Die Generierung des Bartonesters erfolgt unter Lichtausschluß!

1.04 g des Monoesters **93** (5.65 mmol) wurden in 14 ml Methylenchlorid langsam bei 0 °C zu einer Mischung von 1.30 g DCC (6.30 mmol) und 767 mg N-Hydroxypyridinthion (6.03 mmol) in 25 ml Methylenchlorid gegeben. Die Reaktion ließ man 14 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend filtrierte man die intensiv gelbe Suspension durch ein 3 cm hohe Schicht Kieselgel. Aus Gründen der Empfindlichkeit wurde auf eine Isolierung und Charakterisierung von **94** verzichtet. Verbindung **94** wurde direkt in der nächsten Synthese eingesetzt. Eine intensiv gelbe Farbe der Lösung in Methylenchlorid ist ein typisches Charakteristikum für die Bildung des Barton-Esters **94**.

III.5.3 4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäuremethylester 92

1.20 g Bromtrichlormethan (6.05 mmol) wurden zur Lösung des Barton-Esters **94** in Methylenchlorid und gegeben und bei Bestrahlung durch eine 400 W Wolframlampe 1½ h am Rückfluß gekocht. Indiz für das Abklingen der Reaktion ist der Farbwechsel des Reaktionsgemisches zu hellgelb. Zur Sicherheit wurde noch eine weitere 30 min bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erwünschte Produkt **92** nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, PE/EE 25:1) als farbloses Öl isoliert (874 mg., 71 %, $R_f=0.39$).

92:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.92-1.95 (m, 2 H; 5-, 6-H_{endo}), 1.98-2.05 (m, 2 H; 2-H₂), 2.09-2.16 (m, 2 H; 3-H₂), 2.24-2.29 (m, 2 H; 5-, 6-H_{exo}), 3.70 (s, 3 H; OCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 30.69 (C-2), 36.74 (C-3), 48.41 (C-1), 50.42 (C-5, C-6), 51.06 (C-4), 51.89 (OCH₃), 171.53 (C=O).

IR (film) [cm⁻¹]: 1737.

C₈H₁₁BrO₂ (219.08): ber. C 43.86 H 5.06 Br 36.47

gef. C 43.55 H 5.08 Br 36.69

III.5.4 (4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methanol 95

Zu einer Suspension von 612 mg Lithiumaluminiumhydrid (16.1 mmol) in 50 ml Diethylether gab man bei 0 °C eine Lösung von 1.60g **92** (7.30 mmol) in 10 ml Diethylether. Danach wurde die Reaktion 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen mit 5 ml gesättigter Natriumsulfat-Lösung hydrolysiert. Nach weiteren 10 min rühren filtrierte man und wusch den Rückstand mit Diethylether (3x 15 ml). Trocknen mit Magnesiumsulfat, entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid) ergaben 1.24 g des gewünschten Alkohols **95** (89%, $R_f=0.45$) als farblosen Feststoff. (Fp. 57°C)

95:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.65-1.73 (m, 4 H; 2-H₂, 5-, 6-H_{endo}), 1.89-1.94 (m, 2 H; 5-, 6-H_{exo}), 2.07-2.14 (m, 2 H; 3-H₂), 3.72 (s, 2 H; CH₂OH).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 30.10 (C-2), 37.33 (C-3), 48.76 (C-5, C-6), 49.35 (C-1), 52.57 (C-4), 64.11 (CH₂OH).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2957, 2955, 2925, 2876, 1435, 1406, 1170, 1155, 1045, 1044, 1026, 821, 700, 673, 667, 664, 663.

HRMS (70 eV, EI): m/z (%) = C₇H₁₁O [M⁺-Br]: ber. 111.08099, gef. 111.08095.

C₇H₁₁BrO (191.07): ber. C 44.00 H 5.80 Br 41.82

gef. C 43.80 H 5.77 Br 41.56

III.5.5 4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbaldehyd **91**

III.5.5.1 Oxidation mit Dess-Martin-Periodinan

Zu einer Lösung von 683 mg Dess-Martin-Periodinan (1.61 mmol) in 30 ml Methylenchlorid tropfte man bei 0 °C 278 mg Alkohol **95** (1.45 mmol) in 10 ml Methylenchlorid. Man ließ das Gemisch 30 min bei 0 °C und anschließend 4 h bei Raumtemp. rühren. Danach wurde viermal mit je 10 ml einer Lösung aus Kaliumhydrogencarbonat (gesättigt) und Natriumthiosulfat (1.6 M) und dann dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Aldehyd **91** (238 mg, 1.23 mmol, 87%) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Synthese eingesetzt.

91:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.66-1.85 (m, 4 H; 2-H₂, 5-, 6-H_{endo}), 1.92-2.03 (m, 2 H; 3-H₂) 2.05-2.13 (m, 2 H; 5-, 6-H_{exo}), 9.74 (s, 1 H; CH=O).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1710.

HRMS (70 eV, EI): [M⁺-Br] ber. 109.06534 gef. 109.06534.

III.5.5.2 Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat

336 mg (1.56 mmol) Pyridiniumchlorochromat wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und etwas fein zerstoßenes Molsieb dazugegeben, um ein Verklumpen der Chromrückstände zu vermeiden. Zu dem Gemisch wurden 250 g (1.30 mmol) des Alkohols **94** in 15 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Magnesiumsilikat (Florisil) filtriert. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum größtenteils entfernt. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Die Ausbeute an **91** betrug 74% (223 mg, 1.18 mmol).

III.5.6 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.1.1]hexan **90**

Man tropfte bei 0 °C 491 mg Brom (3.07 mmol) in 5 ml Methylenchlorid zu einer kräftig gerührten Lösung von 951 mg Triphenylphosphit (3.07 mmol) in 6 ml Methylenchlorid. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -10 °C gekühlt und 276 mg des Aldehyds **91** (1.46 mmol) in 3 ml Methylenchlorid langsam zugegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wurde eine Spatelspitze basisches Aluminiumoxid zugegeben und weitere 15 min gerührt. Die Lösung wurde durch eine zwei Zentimeter dicke Schicht Aluminiumoxid (basisch) filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) ergaben 316 mg (0.95 mmol) des gewünschten Tribromids **90** ($R_f = 0.38$, 65%) in analysenreiner Form als weißen Feststoff (Fp. 62°C).

90:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.87 - 1.90$ (m, 2 H; 5-, 6- H_{endo}), 1.94-2.00 (m, 2 H; 3- H_2), 2.00 – 2.05 (m, 2 H; 5-, 6- H_{exo}), 2.15 – 2.21 (m, 2 H; 2- H_2), 5.91 (s, 1 H, 1'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.35$ (C-3), 38.05 (C-2), 47.37 (C-1'), 49.29 (C-4), 50.79 (C-5, C-6), 54.60 (C-1).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2996, 2981, 2961, 2879, 1450, 1434, 1307, 1280, 1246, 1221, 1208, 1190, 1177, 1158, 1144, 1098, 1032, 972, 955, 941, 921, 818, 715, 674, 630.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}_3$ (332.86): ber. C 25.26 H 2.73 Br 72.02

gef. C 25.38 H 2.77 Br 72.26

Von Verbindung **90** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 6, S.34).

III.6 Erzeugung und Folgechemie von 2,4-Dibrombicyclo[2.2.1]hept-1-en **106**

Zu einer Lösung von 840 μl Natriumhexamethyldisilazid (0.92 mmol, 1.0 M-Lösung in THF) und 308 mg Diphenylbenzo[c]furan (1.14 mmol) in 4 ml Diethylether gab man bei -15°C 250 mg des Tribromids **90** (0.75 mmol) in 3 ml Diethylether. Das Gemisch ließ man 20 h bei 20°C rühren und gab danach 110 mg Maleinsäureanhydrid (1.12 mmol) sowie 230 mg Triethylamin (2.27 mmol) in 4 ml THF hinzu. Nach 30 min Rühren gab man das Reaktionsgemisch auf 10 ml einer eisgekühlten 2 N Natriumhydroxid- Lösung. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten wässrigen Phasen mit 15 ml Diethylether extrahiert und dann die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE 25:1) erhielt man das gewünschte Diels-Alder-Addukt des anti-Bredt-Olefins **106** mit Diphenylisobenzofuran als Diastereomerengemisch (172 mg, 44%, **108a** : **108b** = 3.3:1).

108a:

Fp. 184 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.78$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1 H; 11- H_{anti}), 1.95-2.06 (m, 1 H; 10- H_{exo}), 2.20-2.30 (m, 3 H; 10- H_{endo} , 9- H_{endo} , 11- H_{syn}), 2.45-2.58 (m, 1 H; 9- H_{exo}), 2.66 (d, $^1J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 1 H; 7- H_{exo}), 2.87 (dd, $^1J_{\text{HH}} = 13.6$, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1 H; 7- H_{endo}), 7.10-7.30 (m, 4 H; arom. H), 7.35-7.57 (m, 6 H; arom. H), 7.65 (d, 2 H; arom. H), 7.96 (d, 2 H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.14$ (C-10), 39.08 (C-9), 52.51 (C-11), 55.78, 65.36, 82.73 (C-1, C-8, C-6), 59.65 (C-7), 88.80, 92.40 (C-1, C-5), 120.74, 121.69, 124.81, 126.32, 126.50, 126.88, 127.83, 128.31, 128.57 (arom. C-H), 134.67, 136.59, 141.85, 151.34 (arom. C).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3364, 3349, 2950, 2923, 1445, 1299, 1002, 979, 805, 765, 753, 734, 701, 685.

HRMS (70 eV, EI): $\text{C}_{27}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_2\text{O}$: ber. 520.00374; gef. 520.00337.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}$ (522.28): ber. C 62.09 H 4.25

gef. C 62.04 H 4.29

Von Verbindung **108a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 11, S.39).

108b:

Fp. 203 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.52-0.60 (m, 1 H; 11- H_{syn}), 1.83-1.95 (m, 1 H; 10- H_{exo}), 2.06 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.8 Hz, 1 H; 11- H_{anti}), 2.15-2.30 (m, 2 H; 10- H_{endo} , 9- H_{endo}), 2.58-2.69 (m, 1 H; 9- H_{exo}), 2.75 (dd, $^1J_{\text{HH}}$ = 13.2 Hz, 1 H; 7- H_{exo}), 3.06 (dd, $^1J_{\text{HH}}$ = 13.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.8 Hz, 1 H; 7- H_{endo}), 7.12-7.25 (m, 4 H; arom. H), 7.38-7.66 (m, 10H; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 34.89 (C-10), 39.21 (C-9), 54.39 (C-11), 57.01 (C-7), 56.14, 68.72, 85.70, 88.14, 94.12 (C-2, C-1, C-8, C-6, C-5), 117.73, 123.50, 125.10, 127.18, 127.72, 127.79, 127.98, 128.33, 128.61 (arom. C-H), 139.48, 143.11, 149.82, 150.74 (arom. C).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3032, 2997, 2942, 1456, 1447, 1306, 1274, 1111, 1049, 1007, 979, 843, 803, 766, 748, 698, 681, 657, 632.

HRMS (70 eV, EI): $\text{C}_{27}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_2\text{O}$: ber. 520.00374; gef. 520.00307.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}$ (522.28): ber. C 62.09 H 4.25

gef. C 61.68 H 4.26

Von Verbindung **108b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 11, S.39).

III.7 Darstellung und Folgechemie 4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl-substituierter Tosylhydrazone

III.7.1 Darstellung von N'-1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **130**

1.10 g (5.82 mmol) des Aldehyds **91** und 1.19 mg (6.40 mmol) Tosylhydrazin wurden in 40 ml Methanol gelöst und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 12 h fiel bereits ein weißer Feststoff aus. Nach Ende der Reaktion wurde das Präzipitat abfiltriert und der Rückstand mit kaltem Ether (0°C) kurz gewaschen. Die Mutterlauge wurde am Rotationsverdampfer um die Hälfte eingeeengt und anschließend für 24 h bei -20°C gekühlt. Erneut ausgefallenes Produkt wurde ebenfalls abfiltriert und wieder mit kaltem Ether gewaschen. Auf eine weitere Wiederholung der Prozedur wurde verzichtet, da erfahrungsgemäß sonst auch nicht umgesetztes Tosylhydrazin mitgefällt wurde. Zur Reinigung wurden die vereinigten Rückstände aus Methanol umkristallisiert. Nach Trocknen des kristallinen

Produktes im Hochvakuum wurden 1.29 g (3.61 mmol, 62 %) **130** isoliert.

130:

Fp. 152°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.75-2.15, (m, 8 H, 2-H₂, 3-H₂, 5-, 6-H_{endo}, 5-, 6-H_{exo}), 2.44 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.25 (s, 1 H, =C-H), 7.23, 7.79 (2d, 4 H, 4 H_{arom.}), 7.63 (s breit, 1 H, N-H).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 21.63 (q, Ts-CH₃), 30.92 (t, C-2), 36.66 (t, C-3), 48.38 (s, C-1), 50.88 (t, C-5, C-6), 51.92 (s, C-4), 127.96 (d, C-2', C-6'), 129.57 (d, C-3', C-5'), 134.95 (s, C-4), 144.34 (s, C-1), 149.64 (s, N=C).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3199, 2980, 2954, 2918, 2877, 1328, 1161, 915, 815, 799, 791, 777, 739, 691, 687, 684.

C₉H₁₂O₄ (184.19): ber. C 47.20 H 4.80 N 7.84 S 8.97 Br 22.37

gef. C 47.07 H 4.67 N 7.70 S 8.96 Br 22.15

III.7.2 Darstellung von N'-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **131**

III.7.2.1 4-Brombicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonsäure **142**

500 mg (2.28 mmol) **92** wurden in 20 ml Methanol gelöst und am Rückfluss erhitzt. Dazu tropfte man langsam eine Lösung von 155 mg (3.42 mmol, 1.5 Equiv.) KOH in 10 ml Methanol. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml H₂O aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Danach säuerte man mit konzentrierter HCl-Lösung auf pH 1 an und extrahierte viermal mit je 20 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 378 mg (1.85 mmol, 81 %) **142**.

142:

Fp: 48°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.92-2.01 (m, 2 H, 5-H_{exo}, 6-H_{exo}), 2.01-2.09 (m, 2 H, 2-H₂), 2.10-2.19 (m, 2 H, 3-H₂), 2.25-2.35 (m, 2 H, 5-H_{endo}, 6-H_{endo}), 11.00 (s breit, H, -COOH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 30.53 (t, C-2), 36.75 (t, C-3), 48.31 (s, C-1), 50.48 (t, C-5, C-6), 50.84 (s, C-4), 177.21 (s, COOH).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2962, 1698, 1692, 1688, 1324, 1285, 1219, 1188, 1167, 1027, 982, 954, 910, 827, 751.

HRMS (70 eV, EI): C₇H₇O₂⁷⁹Br: ber. 203.97859; gef. 203.97825.

C₉H₁₂O₄ (184.19): ber. C 41.00 H 4.42

gef. C 41.47 H 4.42

III.7.2.2 (4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)phenylmethanon **140** aus **142**

378 mg (1.85 mmol) **142** wurden in 15 ml wasserfreiem Et₂O vorgelegt. Bei – 78 °C tropfte man dazu 2.15 ml (3.89 mmol) einer 1.80 M PhLi-Lsg. Danach ließ man auf Raumtemp. erwärmen und rührte bei dieser Temp. noch 3 h. Anschließend wurde mit wäss. NH₄Cl-Lsg. aufgearbeitet und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den erhaltenen Rückstand reinigte man über eine Silicagel-Säule (PE/EE 25:1). Man erhielt 358 mg (1.35 mmol, 73 %) **140** (R_F = 0,31).

140:

Fp: 75°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.12-2.19 (m, 2 H, 2-H₂), 2.20-2.28 (m, 4 H, 3-H₂, 5-H_{exo}, 6-H_{exo}), 2.33-2.42 (m, 2 H, 5-H_{endo}, 6-H_{endo}), 7.43 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.55 (m, H, 4'-H), 7.81 (m, 2 H, 2'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 33.87 (t, C-2), 37.31 (t, C-3), 50.76 (s, C-1), 51.69 (t, C-5, C-6), 55.42 (s, C-4), 128.39, 128.65 (2 d, C-2', C-3', C-5', C-6'), 133.16 (d, C-4'), 135.77 (s, C-1'), 199.72 (s, C=O).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2962, 1698, 1692, 1688, 1324, 1285, 1219, 1188, 1167, 1027, 982, 954, 910, 827, 751.

HRMS (70 eV, EI): C₁₃H₁₃O⁷⁹Br: ber. 264.01498; gef. 264.01473.

C₉H₁₂O₄ (184.19): ber. C 58.89 H 4.94

gef. C 58.82 H 4.93

III.7.2.3 (4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)phenylmethanon **140** aus **92**

0.55 g (2.51 mmol) Bromid **92** wurden in 20 ml wasserfreiem Et₂O vorgelegt. Bei – 78 °C tropfte man dazu 1.53 ml (2.76 mmol) einer 1.80 M PhLi-Lsg. Danach ließ man auf Raumtemp. erwärmen und rührte bei dieser Temp. noch 3 h. Anschließend wurde mit wäßriger NH₄Cl-Lsg. aufgearbeitet und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den erhaltenen Rückstand reinigte man über eine Silicagel-Säule (PE/EE 40:1). Man erhielt 0.29 g (1.09 mmol, 44 %) **140** (R_F = 0,43).

III.7.2.4 N'-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **131**

290 mg (1.09 mmol) **140** und 264 mg (1.42 mmol) Tosylhydrazin wurden in 25 ml MeOH gelöst und bei Raumtemp. 2 Tage gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung eingeeengt, mit einigen Tropfen H₂O versetzt und auf – 10 °C abgekühlt. Die entstanden Kristalle wurden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 320 mg (0.74 mmol, 68 %) **131**.

131:

Fp. 156°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.75- 1.89 (m, 4 H, 2-H₂, 5-H_{exo}, 6-H_{exo}), 1.93-2.03 (m, 2 H, 5-H_{endo}, 6-H_{endo}), 2.03-2.13 (m, 2 H, 3-H₂), 2.49 (s, 3 H, Ts-CH₃), 6.92, 7.34, 7.44, 7.78 (4 m, 9 H, 9 arom. H), 7.21 (s breit, H, -NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.67 (q, Ts-CH₃), 31.45 (t, C-2), 37.04 (t, C-3), 49.00 (s, C-1), 50.73 (t, C-5, C-6), 50.84 (s, C-4), 126.80, 127.96, 129.49, 129.77, 129.96 (5 d, arom. C), 134.91, 144.14 (2 s, arom. C), 148.00 (s, CN).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 1156, 1096, 1039, 818, 696, 693..

HRMS (70 eV, EI),: C₂₀H₂₁BrN₂SO₂ (-Br): ber. 353.13237; gef. 353.13269.

III.7.3 Gasphasenpyrolysen der Tosylhydrazone **130** und **131**

III.7.3.1 allgemeine Arbeitsvorschrift für die Gashasenpyrolysen

Zu einer Lösung der jeweils eingesetzten Menge des Tosylhydrazons in 30 ml Diethylether wurden langsam bei 0°C 1.0 äq. Methyllithium in Diethylether getropft und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig bei Membranpumpenvakuum abgezogen und das Salz im Hochvakuum bei 10⁻⁴ mbar getrocknet. Für die Pyrolysen wurden die Salze der Tosylhydrazone bei 10⁻² bis 10⁻³ mbar auf Temp.en von 180-220°C erhitzt und die Produkte über eine möglichst kurze Destillationsbrücke in einem Schlenkkolben bei –86°C (Aceton/Trockeneis) aufgefangen.

III.7.3.2 Pyrolyse von N'-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)methyliden]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **130**

800 mg (2.24 mmol) **130** wurden nach III.7.3.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 180-200°C/10⁻³ mbar durchgeführt. Die in der Kühlfalle kondensierte Produkte sowie in der Destillationsbrücke verbliebene Spuren wurden isoliert. Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie zeigten ein komplexes Produktgemisch aus mindestens 6 Komponenten, welches sich nur schwer auftrennen und kaum identifizieren ließ. Gewünschtes Tricyclan **138** konnte nicht gefunden werden.

III.7.3.3 Pyrolyse von N'-1-[1-(4-Brombicyclo[2.1.1]hex-1-yl)-1-phenylmethylen]-4-methyl-1-benzensulfonsäurehydrazid **131**

400 mg (0.92 mmol) **131** wurden nach III.7.3.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 200-220°C/10-2 mbar durchgeführt. Nach eineinhalb Stunden wurden die Produkte aus Schlenk Kolben und Destillationsbrücke isoliert und dünnschichtchromatographisch mit einander verglichen. Da es sich um ähnliche Zusammensetzungen handelte, wurden die Fraktionen vereinigt. Mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether, $R_f=0.41$) ließ sich das Gemisch trennen und 50 mg des 4-Brom-1-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans **149** isolieren (0.20 mmol, 22%). Eine analysenreine Probe konnte durch Kristallisation aus Methanol erhalten werden (Fp. 42°C).

149:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 2 H; 2-H, 6-H), 1.92 (d, 2 H, 3-, 5-H_{endo} $^2J_{HH}=10.17$), 2.00 (d, 2 H, 3-, 5-H_{exo} $^2J_{HH}=10.17$), 2.11 (s, 2 H, 7-H₂), 7.06, 7.17, 7.26 (3m, 5 H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.03 (d, C-2, C-6), 28.69 (s, C-1), 43.75 (t, C-3, C-5), 45.31 (t, C-7), 125.20, 128.31 (2d, C-2', C-3', C-5', C-6'), 125.55 (d, C-4'), 140.46 (s, C-1').

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2941, 1600, 1502, 1246, 1085, 1018, 931, 753, 694.

HRMS (70 eV, EI): C₁₃H₁₃Br (-Br): ber. 248.02006; gef. 248.02007.

C₁₃H₁₃Br (249.15) ber. C 62.67 H 5.26

gef. C 62.34 H 5.33

Von Verbindung **149** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 12, S.49).

III.8 Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **80**

III.8.1 Unter Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid

7.27 g (71.8 mmol; 2.50 Equiv.; 9.80 ml) Diisopropylamin wurden in 140 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Es wurden 45.0 ml n-Butyllithium (71.8 mmol; 2.50 Equiv.; 1.6 M-Lsg. in Hexan) langsam zugetropft. Anschließend gab man 40 ml (3.20 Equiv.) Hexamethylphosphorsäuretriamid zu und kühlte das Reaktionsgemisch auf -78°C. 5.30 g (28.7 mmol; 1.00 Equiv.) **59** wurden in 25 ml Tetrahydrofuran über 10 min zugetropft. Man ließ das Gemisch auf 0°C erwärmen und rührte weitere 20 min bei derselben Temp.. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf -78°C gekühlt und es wurden 4.00 ml (48.0 mmol) 1-Brom-2-chlorethan in 50 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 40 min hinzugegeben. Die Reaktion wurde noch 1 h bei -78°C gehalten. Danach ließ man das Gemisch in einem Zeitraum von 1.5 h auf Raumtemp. erwärmen. Man hydrolysierte mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit je 100 ml gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat

wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstandes (68-70°C/10⁻³mbar) ergaben 5.70 g (26.4 mmol; 92 %) **80** als farblosen leicht kristallisierenden Feststoff.

80:

Fp. 51°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (s, 6H, 2'-H₃, 2''-H₃), 1.60-2.10 (m, 10H, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 175.37 (s, C-1', C-1''), 52.55 (s, C-1, C-4), 51.66 (q, C-2', C-2''), 44.93 (t, C-7), 32.93 (t, C-2, C-3, C-5, C-6).

Die NMR-Daten der kaum verunreinigten Verbindung **80** stimmten mit der Literatur^[29] überein.

III.8.2 Unter Verwendung von N,N-Dimethylpropylidenharnstoff

Die Synthese erfolgte wie unter V.1.3.1 beschrieben. Statt Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden 3.20 Äquiv. (28 ml, 229 mmol) N,N-Dimethylpropylidenharnstoff eingesetzt. Nach Destillation konnten 4,53 g (21.0 mmol, 73%) Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **80** isoliert werden.

III.9 Darstellung von von 4-Brom-1-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

sowie weitere 1,4-disubstituierter Bicyclo[2.2.1]heptane

III.9.1 Bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester **161**

Es wurden 4.50 g (21.2 mmol) des Diesters **80** in 50 ml Methanol am Rückfluß erhitzt. Über eine Spritzenpumpe gab man 1.40 g KOH in 12 ml Methanol über einen Zeitraum von 1.5 h hinzu. Man ließ das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzen. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit Methylenchlorid wurde mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die wäßrige Phase wurde viermal mit je 40 ml Methylenchlorid und danach dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten Methylenchlorid -Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 3.30 g Rohprodukt als braunen, leicht kristallisierenden Feststoff. Zur Reinigung wurde die Substanz in 50 ml wässriger Kaliumcarbonat-Lösung aufgenommen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid gewaschen, anschließend mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert und viermal mit je 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 3.20 g (16.2 mmol; 76 %) des Halbesters **161** als hellgelber Feststoff erhalten. Das Produkt ließ sich ohne weitere Reinigung in der nächsten Synthese einsetzen. Eine analysenreine Probe wurde nach Kristallisation aus einem Chloroform/Heptan-Gemisch (3:1) erhalten.

161:

Fp. 94°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3H, 8-H₃), 1.65-2.15 (m, 10H, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 180.80 (s, C-9), 175.26 (s, C-8), 52.80 (s, C-1), 52.37 (s, C-4), 51.75 (q, C-10), 44.96 (t, C-7), 32.96 (t, C-2, C-6), 32.86 (t, C-3, C-5).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2978, 2962, 2931, 1723, 1722, 1703, 1688, 1432, 1419, 1291, 1211, 1075, 1058, 946, 897, 732.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 198 (15, M⁺), 166 (31), 152 (32), 121 (38), 93 (100), 77 (30), 67 (39), 45 (26), 39 (37), 27 (21), 15 (35).

C₁₀H₁₄O₄ (198.22): ber. C 60.60 H 7.12

gef. C 60.11 H 7.13

III.9.2 4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester **162**

III.9.2.1 Hunsdiecker-Reaktion

2.20 g (11.0 mmol) Monoester **161** wurden mit 1.70 g (8.00 mmol) rotem Quecksilberoxid in 50 ml 1,2-Dibromethan suspendiert. Man erwärmte das Gemisch unter Rückfluß auf 80°C und tropfte über 10 min 3.00 g (18.7 mmol; 960 µl) in 20 ml 1,2-Dibromethan zu. Die Suspension wurde weitere 1.5 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gab man 20 ml verdünnter Natriumthiosulfat-Lösungg. zu und rührte bis zum Entfärben des Gemisches. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase zweimal mit je 30 ml verdünnter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben 2.44 g als braunes trennbares Öl. Die Abschätzung der Integrale im Roh-NMR-Spektrum zeigte einen Umsatz von ca. 60 %. Jedoch war eine ausreichende Abtrennung des 1,2-Dibromethans nicht möglich. Auf weitere Versuche der Reinigung wurde verzichtet.

III.9.2.2 Barton-II-Reaktion

III.9.2.2.1 1-Methyl-4-(2-thioxo-1,2-dihydro-1-pyridinyl)bicyclo[2.2.1]heptan-1,4-dicarboxylat

Die Generierung des Bartonesters wurde unter dem Ausschluß von Licht durchgeführt !

335 mg (2.65 mmol) N-Hydroxypyridinthion und 575 mg (2.80 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Anschließend wurden bei 0°C 500 mg (2.50 mmol) **161** in 5 ml Methylenchlorid langsam zugetropft. Man ließ das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und rührte weitere 10 h. Nach raschem Filtrieren über eine zwei Zentimeter dicke Schicht aus Kieselgel wurde

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus Gründen der Lichtempfindlichkeit wurde auf eine Isolierung und Charakterisierung des Barton-Esters verzichtet. Die Verbindung wurde direkt in der nächsten Synthese eingesetzt. Eine intensiv gelbe Farbe der Lösung in Methylenchlorid ist ein typisches Charakteristikum für die Bildung des Barton-Esters. Für die nächste Reaktion wurde von einem Umsatz von 100% ausgegangen.

III.9.2.2.2 4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäuremethylester **162**

652 mg des oben beschriebenen Barton-Esters und 225 μ l (2.24 mmol) Bromtrichlormethan wurden in 6 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Es wurde 1 h am Rückfluß erhitzt und mit einer 400-W-Wolframlampe bestrahlt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieben 740 mg eines gelben Öls. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester 25:1, R_f = 0.51) wurden 487 mg des Bromids **162** (2.10 mmol, 84 % bezogen auf **161**) als farblose Flüssigkeit isoliert.

162:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 1.60-2.20 (m, 10H, 2- H_2 , 3- H_2 , 5- H_2 , 6- H_2 , 7- H_2), 3.69 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3): δ =, 59.73, 49.70 (s, C-1, C-4), 51.86 (q, C-9), 50.69 (t, C-7), 39.93, 34.50 (t, C-2, C-3, C-5, C-6), 174.48 (s, C-8).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2978, 2955, 1737, 1727, 1302, 1208, 1082, 996, 975, 928, 772.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 (12, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 139 (15), 125 (29), 123 (19), 111 (43), 109 (23), 97 (57), 95 (42), 83 (52), 71 (59), 69 (70), 57 (100), 55 (65), 43 (72), 18 (57).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (233.10): ber. C 46.37 H 5.62 Br 34.28

gef. C 46.39 H 5.73 Br 34.46

III.9.3 (4-Brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methanol **163**

285 mg (7.50 mmol, 2.20 Equiv.) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 20 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Anschließend wurden bei 0°C 750 mg (3.40 mmol) des Esters **162** in 4 ml wasserfreiem Diethylether langsam zugetropft. Man erhitzte die Suspension 2 h unter Rückfluß, gab nach dem Abkühlen 2 ml gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung hinzu und rührte noch weitere 10 min. Das Gemisch wurde filtriert und man wusch den Rückstand fünfmal mit je 10 ml wasserfreiem Diethylether. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung (Methylenchlorid, R_f = 0.32) verblieben 620 mg (3.25 mmol; 96 %) eines farblosen Feststoffes. Eine analysenreine Probe konnte durch Kristallisation aus Methylenchlorid gewonnen werden.

163:

Fp. 52°C

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 3.69 (s, 2H, 8-H), 1.40-2.20 (m, 10H, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 65.97 (t, C-8), 61.12 (s, C-1), 49.71 (t, C-7), 47.82 (s, C-4), 40.50 (t, C-2, C-6), 33.26 (t, C-3, C-5).

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3343, 3326, 2969, 2951, 2921, 2868, 1452, 1284, 1214, 1050, 1032, 1010, 990, 836, 758.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 (11), 125 (36, M⁺-Br), 111 (40), 97 (61), 83 (51), 71 (58), 57 (100), 43 (68), 18 (55).

C₈H₁₃BrO (205.09): ber. C 46.85 H 6.39 Br 38.96

gef. C 46.64 H 6.44 Br 38.83

III.9.4 4-Brombicyclo[2.2.1]heptan-1-carbaldehyd **164**

III.9.4.1 Oxidation nach Swern

Eine Lösung von 63.0 mg (2.70 mmol; 2.00 Equiv.; 43.0 μ l) Oxalylchlorid in 1.40 ml Methylenchlorid wurde auf -78°C gekühlt. Über einen Zeitraum von 5 min gab man 440 mg (5.60 mmol; 4.00 Equiv.; 400 μ l) Dimethylsulfoxid und anschließend 250 mg (2.80 mmol) **163** in 2.5 ml Methylenchlorid hinzu. Die Lösung wurde 15 min bei -78°C gerührt und danach mit 1.15 g (11.2 mmol; 8.00 Equiv.; 1.60 ml) Triethylamin versetzt. Es wurde weitere 30 min bei -78°C gerührt und anschließend innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt. Man gab 1.50 ml Wasser hinzu, trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 2 ml Methylenchlorid. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieben 250 mg eines gelben Öls. Die Umsetzung verlief nicht quantitativ. Eine Abschätzung mittels NMR-Integration ergab einen Umsatz von ca. 30 %. Auf eine weitere Reinigung und Isolierung wurde aufgrund der Empfindlichkeit des Aldehyds **164** verzichtet.

III.9.4.2 Oxidation nach Dess-Martin

Zu einer Lösung von 840 mg (2.00 mmol; 1.10 Equiv.) Dess-Martin-Periodinan in 35 ml Methylenchlorid tropfte man bei 0°C 360 mg (1.90 mmol; 1.00 Equiv.) **163** in 10 ml Methylenchlorid. Man rührte das Reaktionsgemisch 30 min bei 0°C. Anschließend ließ man die Reaktion auf Raumtemp. erwärmen und weitere 2 h rühren. Das Gemisch wurde fünfmal mit je 20 ml einer Waschlösung (25 g Natriumthiosulfat in 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung) und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mit

Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 320 mg (1.60 mmol; 85%) **164** als farblose Feststoff. Auf eine weitere Reinigung wurde aufgrund der Empfindlichkeit verzichtet. Der Aldehyd **164** wurde ohne Verzug in der nächsten Synthese eingesetzt.

164:

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 9.77 (s, 1H, 8-H), 1.50-2.30 (m, 10 H 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz; CDCl₃): δ = 201.77 (d, C-8), 59.77 (s, C-1), 56.77 (s, C-4), 49.54 (t, C-7), 39.79 (t, C-2, C-6), 31.39 (t, C-3, C-5).

III.9.4.3 Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat

2.48 g (11.5 mmol) Pyridiniumchlorochromat wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und etwas fein zerstoßenes Molsieb dazugegeben, um ein Verklumpen der Chromrückstände zu vermeiden. Zu dem Gemisch wurden 2.30 g (11.2 mmol) des Alkohols **163** in 15 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Magnesiumsilikat (Florisil) filtriert. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum größtenteils entfernt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisierte **164** als farbloser Feststoff aus. Die Ausbeute an **164** betrug 73% (1.66 g, 8.18 mmol).

III.9.4.4 Oxidation mit polymergebundenem Pyridiniumchlorochromat

Zu einer Suspension von 3.29 g polymergebundenem Pyridiniumchlorochromat (11.5 mmol, 3.5 mmol ClCrO₃/g Polymer) in 50 ml Methylenchlorid tropfte man bei Raumtemp. 2.30 g (11.2 mmol) des Alkohols **163** in 15 ml Methylenchlorid. Man ließ das Gemisch 16 h bei Raumtemp. rühren und trennte anschließend die polaren Bestandteile mittels einer Filtersäule (3 cm dicke Schicht aus Florisil) ab. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte den leicht verunreinigten Alkohol **163**, der nach Säulenchromatographie zu 95 % (2.18 g, 10.6 mmol) zurückgewonnen werden konnte. Eine Oxidation zum Aldehyd **164** wurde nicht beobachtet.

III.9.5 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165**

Zu einer Lösung von 1.16 g (3.75 mmol; 980 µl) Triphenylphosphit in 5 ml Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei 0°C 590 mg (3.7 mmol; 190 µl) Brom in 2.50 ml Methylenchlorid. Das Gemisch wurde auf -15°C gekühlt und man ließ 360 mg (1.77 mmol) **164** in 3.50 ml Methylenchlorid über 15 min zutropfen. Nach Erwärmen der Lösung auf 0°C und 30 min Rühren bei derselben Temp. gab man eine Spatelspitze basisches Aluminiumoxid zu und rührte weitere 15 min. Die Suspension wurde über basischem Aluminiumoxid filtriert und der Filtrerrückstand ausreichend mit Diethylether gewaschen.

Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum sowie säulenchromatographische Trennung (Kieselgel/PE; $R_f = 0.48$) ergaben 440 mg (1.26 mmol; 71 %) **165** als farblosen Feststoff. Eine analysenreine Probe konnte durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden.

165:

Fp: 69°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta = 5.91$ (s, 1H, 8-H), 1.65-2.30 (m, 10 H, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3): $\delta = 59.21$ (s, C-1), 54.14 (s, C-4), 52.21 (t, C-7), 50.89 (d, C-8), 40.75 (t, C-2, C-6), 34.25 (t, C-3, C-5).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2977, 2958, 2920, 1452, 1447, 1324, 1289, 1276, 1214, 1146, 990, 884, 837, 760, 680, 656.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 187 (40, $\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$), 185 (41), 106 (36), 105 (100), 91 (35), 79 (54), 77 (42), 51(45), 39 (89), 27 (83).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_3$ (346.89): ber. C 27.70 H 3.20 Br 69.10

gef. C 28.06 H 3.27 Br 69.01

Von Verbindung **165** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 29, S.67).

III.10 Erzeugung und Folgechemie von 4-Brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl-bromcarben **176**

III.10.1 In Gegenwart von Diphenylbenzo[c]furan als Diels-Alder-Abfänger

III.10.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift in Diethylether

Zu einer Lösung von 1.10 Equiv. der entsprechenden Base und 257 mg Diphenylbenzo[c]furan (0.95 mmol, 1.10 Equiv.) in 10 ml wasserfreiem Diethylether tropfte man langsam bei -25°C 300 mg (0.86 mmol) 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165** in 5 ml Diethylether. Nach Vollendung der Zugabe beließ man das Reaktionsgemisch noch 30 min bei derselben Temp.. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemp. wurde weitere 12 h gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit gab man 100 mg Maleinsäureanhydrid sowie 1.5 ml Triethylamin in 4 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührte 45 min bei Raumtemp.. Anschließend gab man das Reaktionsgemisch auf 10 ml einer eisgekühlten Natriumhydroxid-Lösung (2.0 M), rührte 10 min und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Dünnschichtchromatographie sowie $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

III.10.1.2 Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.1.1 gearbeitet. Als Base wurden 950 μl Natriumhexamethyldisilazid (0.95 mmol, 1.1 Äquiv., 1.0 M Lösung in Tetrahydrofuran) verwendet. Die Auswertung der NMR-Spektren zeigte ein komplexes Produktgemisch aus mindestens 15 Substanzen, von denen nur Edukt **165** identifiziert werden konnte. Auch nach mehrfacher Säulen- und präparativer Schichtchromatographie konnten keine Aussagen über die Produkte getroffen werden. Hinweise auf das Vorhandensein eines oder mehrerer Abfangprodukte waren nicht vorhanden.

III.10.1.3 Mit Kaliumhexamethyldisilazid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.1.1 gearbeitet. Als Base wurden 2.90 ml Kaliumhexamethyldisilazid (1.44 mmol, 2.0 Äquivalente, 0.5 M Lösung in Toluol) verwendet. Auch hier ließ sich kein entsprechendes Diels-Alder-Addukt eines Brückenkopfolefins identifizieren. Die Roh-NMR-Spektren zeigten ein ähnlich komplexes Produktgemisch wie unter III.10.1.2.1. Auf eine weitere Auftrennung bzw. Abtrennung des noch vorhandenen Edukts **165** wurde verzichtet.

III.10.1.4 Mit Lithiumisopropylamid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.1.1 gearbeitet. Für die Lösung von Lithiumdiisopropylamin wurden 130 μl (1.00 mmol) in 5 ml Diethylether gelöst und auf -25°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 625 μl n-Butyllithium (1.00 mmol, 1.6 M-Lösg. in Hexan) dazu. Nach 5 min Rühren wurde weiter nach III.10.1.1 gearbeitet. Die Bildung eines Brückenkopfolefins konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde ein ähnlich komplexes Gemisch wie unter III.10.1.2 isoliert.

III.10.2 In Gegenwart von Dimethylfuran als Diels-Alder-Abfänger

III.10.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift in Diethylether als Lösungsmittel

Zu einer Lösung der entsprechenden Base in 25 ml wasserfreiem Diethylether und 3 ml Dimethylfuran tropfte man langsam bei -25°C 300 mg (0.86 mmol) 1-Brom-4-(dibrommethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan **165** in 5 ml Diethylether. Nach der Zugabe ließ man die Reaktion auf Raumtemp. erwärmen und bei derselben weitere 14 h rühren. Es wurde mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum/Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Dünnschichtchromatographie sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

III.10.2.2 Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base

Es wurde wie unter III.10.2.1 beschrieben gearbeitet. Als Base wurden 1.00 ml Natriumhexamethyldisilazid (1.00 mmol, 1.16 Equiv., 1.0 M-Lösg. in Tetrahydrofuran) verwendet. Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie konnten 211 mg des Edukts **165** zurückgewonnen werden. Hinweise auf die Bildung eines Brückenkopfolefins waren nicht vorhanden.

III.10.2.3 Mit Kaliumhexamethyldisilazid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.2.1 gearbeitet. Als Base wurden 2.00 ml Kaliumhexamethyldisilazid (1.00 mmol, 1.16 Äquivalente, 0.5 M Lösung in Toluol) verwendet. Auch hier ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz eines Brückenkopfolefins. Die NMR-Spektren zeigten zum größten Teil Edukt **165**, welches nicht zurückgewonnen wurde.

III.10.2.4 Mit Lithiumdiisopropylamid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.2.1 gearbeitet. Für die Lösung von Lithiumdiisopropylamin wurden 130 µl (1.00 mmol) in 5 ml Diethylether gelöst und auf –25°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 625 µl n-Butyllithium (1.00 mmol) dazu. Nach 5 min Rühren wurde weiter nach III.10.2.1 gearbeitet. Nach Aufarbeitung ließen sich 216 mg des Edukts **165** isolieren. Die Bildung eines Brückenkopfolefins konnte nicht nachgewiesen werden.

III.10.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift in Dimethylfuran als Lösungsmittel und Diels-Alder

Abfänger

Zu einer Lösung der entsprechenden Base in 25 ml wasserfreiem Dimethylfuran und tropfte man langsam bei –25°C 300 mg (0.86 mmol) 1-Brom-4-(dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **165** in 5 ml Dimethylfuran. Nach der Zugabe ließ man die Reaktion auf Raumtemp. erwärmen und anschließend unter Rückfluß bei 90°C weitere 14 h rühren. Danach ließ man die Reaktion abkühlen und hydrolysierte mit 5.0 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum/Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Dünnschicht-chromatographie sowie ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

III.10.3.1 Mit Natriumhexamethyldisilazid als Base

Es wurde wie unter III.10.3 beschrieben gearbeitet. Als Base wurden 1.00 ml Natriumhexamethyldisilazid (1.00 mmol, 1.16 Equiv., 1.0 M-Lösg. in Tetrahydrofuran) verwendet.

Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie konnten 226 mg des Edukts **165** zurückgewonnen werden. Hinweise auf die Bildung eines Brückenkopfolefins waren nicht vorhanden.

III.10.3.2 Mit Lithiumdiisopropylamid als Base

Es wurde nach Vorschrift III.10.3 gearbeitet. Für die Lösung von Lithiumdiisopropylamin wurden 130 µl (1.00 mmol) in 5 ml Diethylether gelöst und auf -25°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 625 µl n-Butyllithium (1.00 mmol) dazu. Nach 5 min Rühren wurde weiter nach III.10.3 gearbeitet. Nach Aufarbeitung konnte keine Bildung eines Brückenkopfolefins nachgewiesen werden. Es lag Edukt **165** im Überschuß vor. Dieses wurde nicht abgetrennt.

III.10.4 Weitere Versuche ohne Diels-Alder-Abfänger

III.10.4.1 In Tetrahydrofuran mit NaHMDS als Base

Zu einer Lösung von 300 mg (0.86 mmol) Tribromid **165** in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gab man langsam bei -25°C 1.00 ml Natriumhexamethyldisilazid (1.00 mmol, 1.16 Equiv., 1.00 M Lösung in Tetrahydrofuran). Nach Ende der Zugabe ließ man das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und danach und weitere 16 h bei 68°C unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen der Reaktion wurde mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Nach Vereinigen der organischen Phasen wurden diese mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie ließen sich einzig 115 mg (0.34 mmol) des Tetrahydrofuran-Adduktes als Diastereomerengemisch **179a** und **179b** als identifizierbare Bestandteile isolieren. Durch Kristallisation aus Chloroform gelang es, eines der Diastereoisomere, 1*R*,2*S*-2[Brom(4-brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methyl]tetrahydrofuran **179a** in ausreichend reiner Form zu isolieren. Hinweise auf die Bildung eines anti-Bredt-Olefins waren nicht vorhanden.

179a:

Fp: 107°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50-2.20 (m, 14 H, 3- H_2 , 4- H_2 , $\text{H}_{\text{norbornyl}}$), 3.70-3.90 (m, 2 H, 5- H_2), 4.00 (m, 1 H, 2-H), 4.21 (d, 1 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 25.97 (t, C-3), 31.62 (t, C-4), 34.43, 34.63, 40.31, 41.04 (4 t, C-2', C-3', C-5', C-6'), 49.43 (s, C-1'), 53.44 (t, C-7'), 60.05 (s, C-4'), 64.28 (d, C-1), 68,67 (t, C-5), 79.81 (d, C-2).

HRMS (70 eV, EI),: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}^{79}\text{BrO}$: ber. 257.05410 gef. 257.05250

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$ (238.08): ber. C 42.63 H 5.37 Br 47.27

gef. C 42.92 H 5.26 Br 47.92

Von Verbindung **179a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Abb. 32, S.75).

III.10.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift bei Verwendung von LDA als Base

Für die Lösung von Lithiumdiisopropylamin wurden 130 μl (1.00 mmol) in 6 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst und auf -25°C gekühlt. Anschließend tropfte man langsam 625 μl n-Butyllithium (1.00 mmol, 1.6 M-Lösung in Hexan) dazu. Nach 5 min Rühren wurden 300 mg (0.86 mmol) Tribromid **165** in 3 ml des jeweiligen Lösungsmittels langsam zugegeben. Nach der Zugabe ließ man die Reaktion auf Raumtemp. erwärmen und anschließend unter Rückfluß bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels weitere 3 h rühren. Danach ließ man die Reaktion abkühlen und hydrolysierte mit 5.0 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumchlorid getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum/Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Dünnschichtchromatographie sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

III.10.4.3 In Diethylether

Es wurde nach Vorschrift III.10.4.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet. Nach Aufarbeitung ließen sich 271 mg des Eduktes **165** via Säulenchromatographie isolieren. Hinweise auf die Bildung eines anti-Bredt-Olefins waren nicht vorhanden.

III.10.4.4 In *t*-Butylmethylether

Es wurde nach Vorschrift III.10.4.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde *t*-Butylmethylether verwendet. Nach Aufarbeitung ließen sich 267 mg des Eduktes **165** via Säulenchromatographie isolieren. Hinweise auf die Bildung eines anti-Bredt-Olefins waren nicht vorhanden.

III.10.4.5 In N,N-Dimethylpropylidenharnstoff

Es wurde nach Vorschrift III.10.4.2 gearbeitet. Als Lösungsmittel wurde N,N-Dimethylpropylidenharnstoff verwendet. In Abänderung zu III.10.4.2 wurden bei der Aufarbeitung nach Vereinigen der organischen Phasen dieselben fünfmal mit je 10 ml gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen. Es ließen sich 234 mg des Eduktes **165** via Säulenchromatographie isolieren. Hinweise auf die Bildung eines anti-Bredt-Olefins waren nicht vorhanden.

III.10.4.6 Mit *n*-Butyllithium in Pentan

Zu einer Lösung von 625 μ l *n*-Butyllithium (1.00 mmol, 1.6 M-Lösung in Hexan) in 5 ml wasserfreiem Pentan gab man bei -100°C 300 mg (0.86 mmol) des Tribromids **165** in 3 ml vorgekühltem Pentan. Man ließ eine halbe Stunde bei -100°C rühren und danach langsam auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend wurde mit 5 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieben 291 mg eines hellgelben Feststoffes, der sich als ein olefinisches Carben-Dimerisierungsprodukt erwies. Nach Umkristallisation aus Methanol konnten 277 mg (0.74 mmol, 43%) von 1-Brom-4-[(*E*)-2-(4-brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-1-ethenyl]-bicyclo[2.2.1]heptan **183** als farblose Kristalle erhalten werden.

183:

Fp: 96°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.30-2.20 (m, 20 H, $\text{H}_{\text{aliphatisch}}$), 5.57 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{olefinisch}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 36.53 (4 t, C-2', C-6', C-2'', C-6''), 40.69 (4 t, C-3', C-5', C-3'', C-5''), 47.02 (2 s, C-1', C-1''), 131.05 (2 d, C-1, C-2).

HRMS (70 eV, EI),: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_2$: ber. 372.00882 gef. 372.00549

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ (238.08): ber. C 51.36 H 5.93

gef. C 49.95 H 5.64

III.10.4.7 Mit *n*-Butyllithium im Gemisch Tetrahydrofuran/Pentan 1:5

Es wurde analog zu III.10.4.6 gearbeitet. Es wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran/Pentan im Verhältnis 1:5 verwendet. Es wurden 262 mg (0.70 mmol, 41%) des Dimers **183** isoliert.

III.10.4.8 Mit 5.0 Equiv.*n* Natriumhexamethyldisilazid als Base– unter Aufarbeitung mit Trimethylsilylchlorid

Zu einer Lösung von 650 mg (1.87 mmol) Tribromid **165** in 25 ml Dimethylfuran tropfte man langsam bei -50°C 8.60 ml Natriumhexamethyldisilazid (9.35 mmol, 5.0 Equiv., 1.09 M Lösung in Tetrahydrofuran). Man ließ die Lösung auf Raumtemp. erwärmen und weitere 16 h rühren. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt und 1.50 ml Trimethylsilylchlorid zuge tropft und danach mit 5 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum/Hochvakuum

entfernt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigester 2:1) konnten 197 mg (0.66 mmol, 77%) des 3-(4-Brombicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-2,6-dimethyl-2H-2-pyranols **189** isoliert werden.

189:

Fp. 83°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.75-1.95 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 2.05-2.40 (m, 8 H, 2-H, 3-H₂, 5-H₂, 6-H, 7-H₂), 2.48 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.59 (s, 3 H, 2'-CH₃), 6.91 (d, 1 H, 4'-H, ³J = 8.28 Hz), 7.38 (d, 1 H, 5'-H, ³J = 8.28 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 23.91, 25.22 (2q, C-1'', C-1'''), 36.55 (t, C-2, C-6), 41.01 (t, C-3, C-5), 48.81 (s, C-1), 52.74 (t, C-7), 60.25 (s, C-4), 120.44, 134.99 (2d, C-4', C-5'), 134.29, 155.25, 155.77 (3s, C-2', C-3', C-5').

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2973, 2957, 1591, 1465, 1293, 1223, 1177, 996, 991, 838, 823, 601.

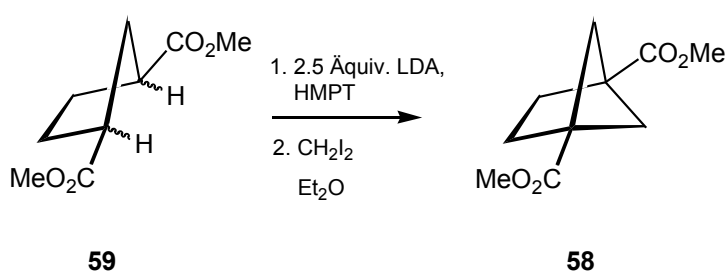
HRMS (70 eV, EI): C₁₄H₁₆O⁷⁹Br⁺: ber. 279.03845 gef. 279.03846

III.10.4.9 Kontrollexperiment zur Bildung von **189**

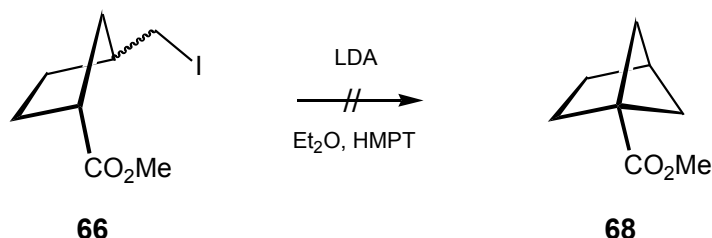
Es wurde wie unter III.10.4.8 gearbeitet. Alle Ansatzgrößen wurden halbiert. Auf die Zugabe von Trimethylsilylchlorid wurde verzichtet. Nach Säulenchromatographie wurden 87 mg (0.29 mmol, 67%) des Pyranols **189** isoliert.

IV Zusammenfassung

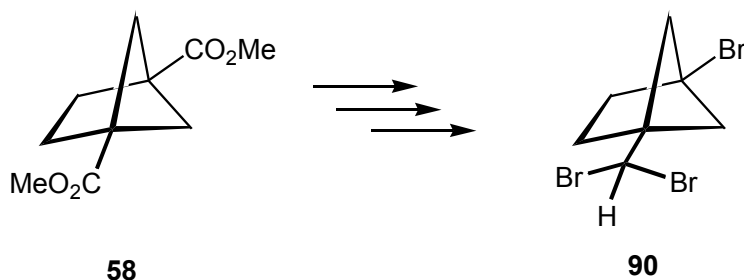
Die Darstellung 1,4-disubstituierter Bicyclo[2.1.1]hexane konnte im Rahmen dieser Arbeit deutlich verbessert werden. Bicyclo[2.1.1]hexan-1,4-dicarbonsäuredimethylester **58** konnte durch zweifache Alkylierung des Diesters **59** im Eintopf-Verfahren mit Ausbeuten bis 58% gewonnen werden. Jedoch zeigte diese Methode eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Variation verschiedener Parameter (Temp., Äquivalente Cosolvens, eingesetzte Menge Edukt). Die besten Resultate wurden bei Verwendung von 2.5 Äquivalenten LDA und 4.0 Äquivalenten HMPT und bei Einsatz von 0.5 bis 2.0 g Edukt erzielt. Die schrittweise Synthese von **58**, für die die Isolierung der Iodmethylverbindung **60** notwendig ist, erwies sich als weniger effizient.



Die Darstellung eines einfach substituierten Bicyclo[2.1.1]hexans **68** aus dem Vorläufer **66** blieb erfolglos. Wahrscheinlich ist die Anwesenheit einer zweiten Esterfunktion wie bei **59** für eine erfolgreiche Cyclisierung notwendig.

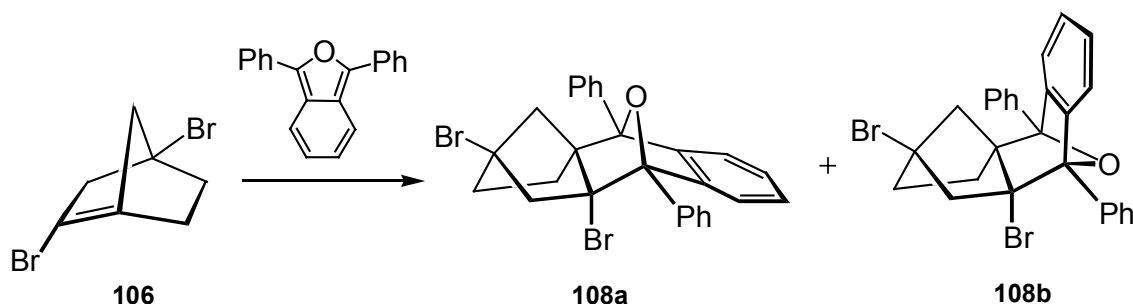


Diester **58** stellt eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung verschieden substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane dar. Die Symmetrie des bifunktionellen Moleküls konnte durch Behandlung mit einem Äquivalent Kaliumhydroxid aufgehoben werden.

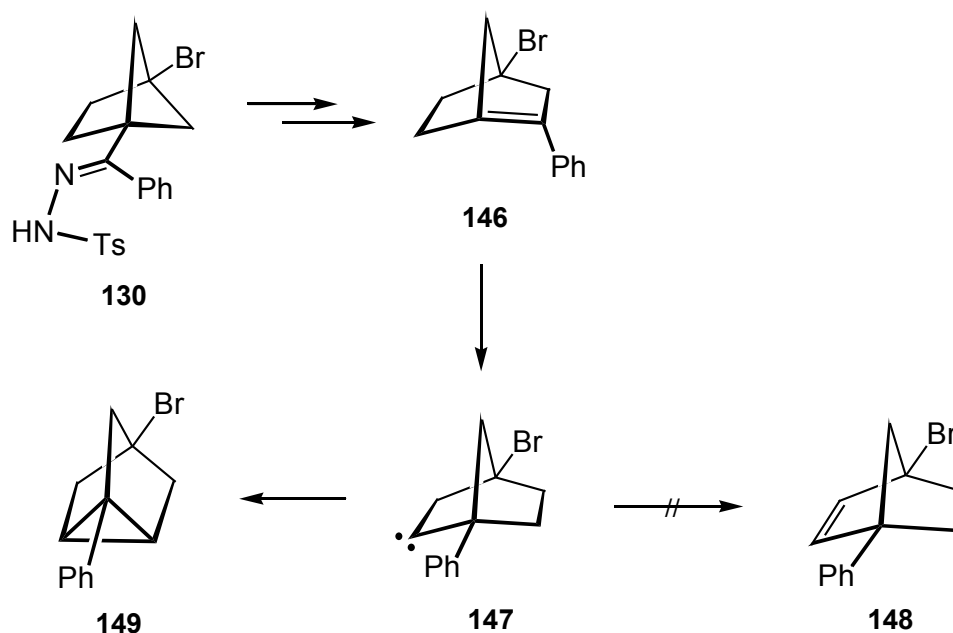


In einer sechsstufigen Synthese ließ sich das Tribromid **90** als Vorläufer für die Erzeugung eines Carbenoids erzeugen. Die Ausbeute über sechs Stufen betrug 26% bezogen auf **58**.

Durch Deprotonierung von **90** mit NaHMDS ließ sich unter Ringerweiterung das Brückenkopf-Olefin **106** generieren, dessen Existenz durch die Isolierung der diastereomeren *Diels-Alder*-Addukte **108a** und **108b** bestätigt wurde. Diese wurden mit einer Gesamtausbeute von 22% im Verhältnis 3.3 : 1 (**108a** : **108b**) isoliert. Bei diesem Experiment wurde keine Umlagerung zum isomeren Brückenkopf-Olefin vom Typ **100** beobachtet. Auch die Umlagerung zu einem sekundären Carben vom Typ **103** trat nicht ein.



Die Bildung eines solchen sekundären Carbens trat erst bei höheren Temperaturen ein. Die Gasphasenpyrolyse der Diazoverbindung **144**, die nach Metallierung mit Methylolithium aus dem Tosylhydrazon **130** erhalten wurde, ergab mit einer Ausbeute von 20% das zweifach substituierte Nortricyclan **149**. Eine ebenfalls denkbare Stabilisierung des Bicyclo[2.2.1]hept-2-yliden **147** zum Olefin **148** via 1,2-H-Shift konnte nicht beobachtet werden.



Die Pyrolyse der Diazoverbindung **133** brachte keine positiven Ergebnisse. Das einfach substituierte Nortricyclan **138** konnte nicht isoliert werden.

Begleitet wurden die Experimente von DFT-Rechnungen, die dazu beitragen sollten, den Spin-Zustand des Carbens **145** besser zu verstehen. Vergleichende Berechnungen auf ub3pw91/6-311G(d,p)- bzw. ub3lyp/6-311G(d,p)-Niveau zeigen, daß auch im Fall des Phenyl-substituierten Carbens **145** der Singulett-Zustand wahrscheinlicher ist. Wenn auch die Bildung eines Phenyl-substituierten 1-Norbornens vom Typ **153** in beiden Spin-Zuständen stark exotherm ist, ist die Umlagerung eines Singulett-Carbens **151S** mit einer Aktivierungsenergie von 5.6 kcal/mol (vgl. 51.1 kcal/mol für **151T**) stark bevorzugt (Abb. 37).

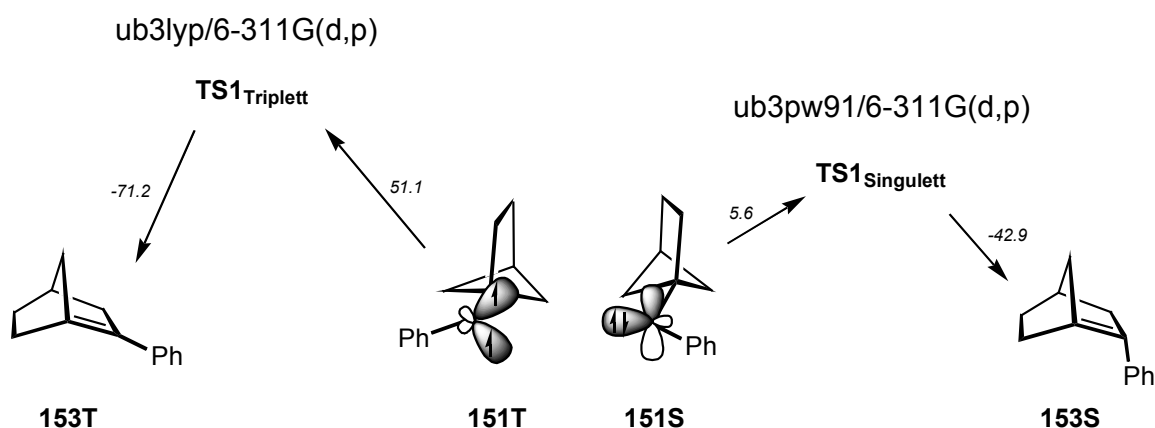
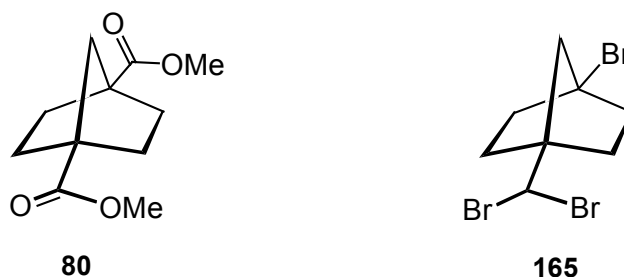
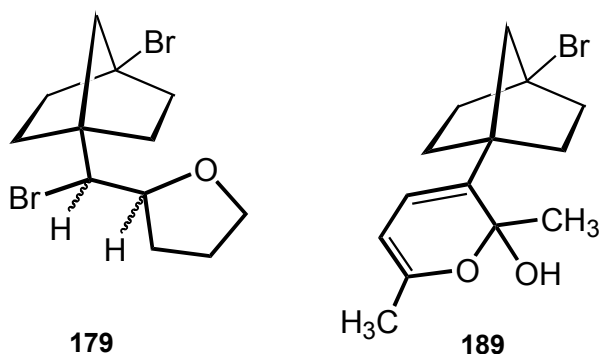


Abb.37: Vergleichende Darstellung der relativen Energie in kcal/mol für die Umlagerungen aus den verschiedenen Spin-Zuständen

Auch die Darstellung 1,4-disubstituierter Bicyclo[2.2.1]heptane konnte im Rahmen dieser Arbeit verbessert werden. Der Diester **80** ließ sich ebenfalls im Eintopf-Verfahren mit Ausbeuten bis zu 92% darstellen. Im Gegensatz zur Darstellung von **58** zeigte sich diese Reaktion kaum empfindlich gegenüber der Änderung der äußeren Parameter und ergab das Produkt in sehr hoher Reinheit. In einer ähnlichen Synthesesequenz konnte wie beim kleineren Homologen **58** auch hier das Tribromid **165** als Carbenoid-Vorläufer gewonnen werden. Die Gesamtausbeute bezogen auf den Diester **80** betrug 37%.



Versuche, wie aus **90** ein Brückenkopf-Olefin nach Deprotonierung mit einer Amid-Base zu erzeugen, schlugen gänzlich fehl. In den meisten Fällen wurde nach wäßriger Aufarbeitung nur verunreinigtes Edukt **165** zurück erhalten. In einigen Experimenten konnte aber bestätigt werden, daß zumindest die Generierung eines Carbens erfolgreich war. So läßt sich die Bildung der Produkte **179** und **189** nur durch Reaktionen erklären, an denen ein Carben beteiligt war. Während es sich bei **179** um ein Insertionsprodukt des Carbens mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran handelt, war bei der Bildung von **189** die Addition an eine Doppelbindung des Dimethylfurans bestimmend. Nach elektrocyclischer Öffnung des Cyclopropans und wäßriger Aufarbeitung wurde **189** isoliert.



Eine Insertion in eine der benachbarten C-C-Bindungen unter Ausbildung eine anti-*Bredt*-Olefins wurde bei keinem Versuch beobachtet. Zwar zeigen die theoretischen Untersuchungen von *Hadad* und *Geise* nur Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 3 und 8 kcal/mol, jedoch berücksichtigen solche Rechnungen keine Solvationseffekte, die zur Ausbildung stabiler Konformationen führen können. Aus diesen heraus können Konkurrenzreaktionen mit Molekülen des Lösungsmittels, wie anhand der Produkte **179** und **189** gezeigt, bevorzugt sein. Auch die Ausbildung größerer stabiler Aggregate kann nicht ausgeschlossen werden.

V Anhang**V.1 Röntgenstrukturdaten****V.1.1 Röntgenstrukturdaten von 72****Tab.20:** Crystal data and structure refinement for 72.

Identification code	doro2
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₆ I ₂ O ₄
Formula weight	466.04
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2
Unit cell dimensions	a = 27.666(8) Å alpha = 90 deg. b = 6.0029(8) Å beta = 140.29(2) deg. c = 26.737(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	2837.1(15) Å ³
Z, Calculated density	8, 2.182 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.435 mm ⁻¹
F(000)	1760
Crystal size	0.90 x 0.56 x 0.38 mm
Theta range for data collection	1.58 to 26.03 deg.
Limiting indices	-34<=h<=34, -7<=k<=7, -33<=l<=33
Reflections collected / unique	8791 / 5589 [R(int) = 0.0206]
Completeness to theta = 26.03	99.7 %
Max. and min. transmission	0.2836 and 0.1087
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5589 / 1 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0887
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0944
Absolute structure parameter	0.55(4)
Extinction coefficient	0.00166(4)
Largest diff. peak and hole	1.120 and -1.704 e. Å ⁻³

Tab.21: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic Displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 72. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	946(1)	4081(6)	7300(2)	12(1)
C(2)	1137(2)	6436(7)	7661(2)	23(1)
C(3)	1857(1)	7058(6)	7992(2)	15(1)
C(4)	2295(2)	4800(8)	8313(2)	23(1)
C(5)	1669(2)	3173(7)	7653(2)	21(1)
C(6)	333(2)	4317(7)	6410(2)	19(1)
C(7)	2967(1)	4702(7)	8466(2)	16(1)
C(8)	605(1)	2720(6)	7464(1)	9(1)
C(9)	2628(2)	4240(7)	9118(2)	22(1)
C(10)	983(2)	866(8)	8510(2)	26(1)
C(11)	3165(2)	1249(8)	10000(2)	8(1)
O(1)	-17(1)	2589(5)	7063(1)	25(1)
O(2)	1209(1)	1886(5)	8247(1)	22(1)
O(3)	2666(1)	5451(5)	9474(1)	28(1)
O(4)	2881(1)	2069(5)	9317(1)	27(1)
I(1)	85(1)	1181(1)	5837(1)	31(1)
I(2)	3777(1)	7375(1)	9208(1)	29(1)

Tab.22: Bond lengths [\AA] and angles [deg] for 72.

C(1)-C(5)	1.511(5)
C(1)-C(6)	1.533(4)
C(1)-C(8)	1.544(5)
C(1)-C(2)	1.557(6)
C(2)-C(3)	1.476(5)
C(3)-C(4)	1.563(6)
C(4)-C(5)	1.538(5)
C(4)-C(7)	1.568(6)
C(4)-C(9)	1.596(6)
C(6)-I(1)	2.179(4)
C(7)-I(2)	2.166(3)
C(8)-O(1)	1.132(4)
C(8)-O(2)	1.430(3)
C(9)-O(3)	1.135(6)

C(9)-O(4)	1.378(5)
C(10)-O(2)	1.391(6)
C(11)-O(4)	1.409(6)
C(5)-C(1)-C(6)	110.8(3)
C(5)-C(1)-C(8)	115.9(3)
C(6)-C(1)-C(8)	107.5(2)
C(5)-C(1)-C(2)	106.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)	108.7(3)
C(8)-C(1)-C(2)	107.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	105.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)	103.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	102.0(2)
C(5)-C(4)-C(7)	109.8(4)
C(3)-C(4)-C(7)	116.1(4)
C(5)-C(4)-C(9)	112.7(4)
C(3)-C(4)-C(9)	108.8(4)
C(7)-C(4)-C(9)	107.6(2)
C(1)-C(5)-C(4)	105.6(3)
C(1)-C(6)-I(1)	112.7(2)
C(4)-C(7)-I(2)	113.2(3)
O(1)-C(8)-O(2)	125.0(4)
O(1)-C(8)-C(1)	125.8(3)
O(2)-C(8)-C(1)	108.7(2)
O(3)-C(9)-O(4)	126.2(4)
O(3)-C(9)-C(4)	125.5(4)
O(4)-C(9)-C(4)	108.3(4)
C(10)-O(2)-C(8)	115.0(3)
C(9)-O(4)-C(11)	116.2(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.23: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 72. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	30(1)	17(1)	32(1)	0(1)	25(1)	-7(1)
O(2)	29(1)	18(1)	27(1)	10(1)	23(1)	7(1)
O(3)	41(1)	23(2)	24(1)	4(1)	26(1)	2(1)
O(4)	28(1)	16(1)	28(1)	9(1)	20(1)	10(1)
I(1)	34(1)	29(1)	23(1)	-7(1)	20(1)	-3(1)
I(2)	28(1)	27(1)	35(1)	-6(1)	25(1)	-9(1)

Tab.24: Torsion angles [deg] for 72.

C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	17.0(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-102.4(3)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	141.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-36.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	42.1(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	161.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-77.1(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	127.8(4)
C(8)-C(1)-C(5)-C(4)	-109.4(4)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	9.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-31.2(4)
C(7)-C(4)-C(5)-C(1)	-154.8(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	85.3(4)
C(5)-C(1)-C(6)-I(1)	57.7(4)
C(8)-C(1)-C(6)-I(1)	-69.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)-I(1)	174.5(3)
C(5)-C(4)-C(7)-I(2)	168.2(2)
C(3)-C(4)-C(7)-I(2)	53.2(3)
C(9)-C(4)-C(7)-I(2)	-68.9(4)
C(5)-C(1)-C(8)-O(1)	-149.6(4)
C(6)-C(1)-C(8)-O(1)	-25.1(5)
C(2)-C(1)-C(8)-O(1)	91.5(4)
C(5)-C(1)-C(8)-O(2)	37.8(4)
C(6)-C(1)-C(8)-O(2)	162.3(3)
C(2)-C(1)-C(8)-O(2)	-81.0(3)
C(5)-C(4)-C(9)-O(3)	-125.9(4)
C(3)-C(4)-C(9)-O(3)	-13.6(5)
C(7)-C(4)-C(9)-O(3)	112.9(4)
C(5)-C(4)-C(9)-O(4)	56.1(4)
C(3)-C(4)-C(9)-O(4)	168.4(3)
C(7)-C(4)-C(9)-O(4)	-65.1(4)
O(1)-C(8)-O(2)-C(10)	-0.5(6)
C(1)-C(8)-O(2)-C(10)	172.1(3)
O(3)-C(9)-O(4)-C(11)	4.8(6)
C(4)-C(9)-O(4)-C(11)	-177.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.1.2 Röntgenstrukturdaten von 90

Tab.25: Crystal data and structure refinement for 90.

Identification code	doro9
Empirical formula	C7 H9 Br3
Formula weight	332.87
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.140(11) Å alpha = 90.05(6) deg. b = 8.393(6) Å beta = 93.34(7) deg. c = 11.444(8) Å gamma = 90.03(7) deg.
Volume	972.3(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	12.378 mm ⁻¹
F(000)	624
Crystal size	0.72 x 0.42 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.01 to 25.25 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	5031 / 1756 [R(int) = 0.0579]
Completeness to theta = 25.25	99.9 %
Max. and min. transmission	0.1909 and 0.0406
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1756 / 0 / 93
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1222
R indices (all data)	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1394
Largest diff. peak and hole	1.069 and -0.651 e.Å ⁻³

Tab.26: Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for 90. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7399(7)	6227(9)	7949(6)	52(2)
C(2)	7477(7)	5082(8)	6961(5)	42(1)

C(3)	6393(7)	5097(9)	5961(6)	50(2)
C(4)	6933(8)	3744(8)	5199(6)	49(2)
C(5)	8139(7)	3347(8)	5974(6)	42(1)
C(6)	8750(7)	4969(9)	6294(6)	46(2)
C(7)	7645(8)	3267(8)	7205(6)	48(2)
Br(1)	7516(1)	8398(1)	7409(1)	79(1)
Br(2)	5824(1)	5877(1)	8794(1)	74(1)
Br(3)	9215(1)	1637(1)	5421(1)	62(1)

Tab.27: Bond lengths [Å] and angles [deg] for 90.

C(1)-C(2)	1.489(9)
C(1)-Br(1)	1.931(8)
C(1)-Br(2)	1.937(8)
C(2)-C(3)	1.540(9)
C(2)-C(6)	1.541(9)
C(2)-C(7)	1.557(10)
C(2)-C(5)	1.984(9)
C(3)-C(4)	1.550(10)
C(4)-C(5)	1.506(9)
C(5)-C(7)	1.525(10)
C(5)-C(6)	1.530(10)
C(5)-Br(3)	1.932(7)
C(2)-C(1)-Br(1)	111.0(5)
C(2)-C(1)-Br(2)	111.3(5)
Br(1)-C(1)-Br(2)	111.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(6)
C(1)-C(2)-C(6)	119.9(6)
C(3)-C(2)-C(6)	102.4(5)
C(1)-C(2)-C(7)	120.3(6)
C(3)-C(2)-C(7)	102.0(6)
C(6)-C(2)-C(7)	86.7(5)
C(1)-C(2)-C(5)	160.1(5)
C(3)-C(2)-C(5)	80.4(4)
C(6)-C(2)-C(5)	49.5(4)
C(7)-C(2)-C(5)	49.2(4)
C(2)-C(3)-C(4)	98.7(5)
C(5)-C(4)-C(3)	97.7(5)
C(4)-C(5)-C(7)	104.7(6)

C(4)-C(5)-C(6)	104.3(5)
C(7)-C(5)-C(6)	88.2(5)
C(4)-C(5)-Br(3)	115.3(5)
C(7)-C(5)-Br(3)	119.5(4)
C(6)-C(5)-Br(3)	120.7(5)
C(4)-C(5)-C(2)	83.2(4)
C(7)-C(5)-C(2)	50.7(4)
C(6)-C(5)-C(2)	50.0(4)
Br(3)-C(5)-C(2)	161.5(4)
C(5)-C(6)-C(2)	80.5(5)
C(5)-C(7)-C(2)	80.1(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.28: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 90. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	34(4)	66(5)	55(4)	-8(3)	-7(3)	9(3)
C(2)	31(4)	48(3)	47(3)	-3(3)	-1(3)	4(3)
C(3)	35(4)	60(4)	52(3)	0(3)	-3(3)	7(3)
C(4)	53(5)	50(4)	43(3)	0(3)	-4(3)	3(3)
C(5)	33(4)	43(3)	49(3)	-1(3)	-6(3)	9(3)
C(6)	29(4)	49(4)	61(4)	-4(3)	4(3)	-1(3)
C(7)	45(4)	51(4)	46(3)	4(3)	-4(3)	4(3)
Br(1)	88(1)	52(1)	95(1)	-15(1)	-10(1)	7(1)
Br(2)	54(1)	104(1)	65(1)	-15(1)	13(1)	15(1)
Br(3)	52(1)	65(1)	68(1)	-18(1)	-6(1)	17(1)

Tab.29: Torsion angles [deg] for 90.

Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-63.1(8)
Br(2)-C(1)-C(2)-C(3)	62.1(8)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(6)	64.5(7)
Br(2)-C(1)-C(2)-C(6)	-170.3(5)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(7)	169.6(5)
Br(2)-C(1)-C(2)-C(7)	-65.3(7)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(5)	117.0(16)
Br(2)-C(1)-C(2)-C(5)	-117.9(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.7(6)

C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	44.4(7)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-44.9(7)
C(5)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.4(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(7)	45.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-46.0(7)
C(3)-C(4)-C(5)-Br(3)	179.3(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(2)	-0.3(5)
C(1)-C(2)-C(5)-C(4)	-179.7(17)
C(3)-C(2)-C(5)-C(4)	0.3(5)
C(6)-C(2)-C(5)-C(4)	-115.1(6)
C(7)-C(2)-C(5)-C(4)	115.4(6)
C(1)-C(2)-C(5)-C(7)	64.9(18)
C(3)-C(2)-C(5)-C(7)	-115.1(6)
C(6)-C(2)-C(5)-C(7)	129.5(6)
C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	-64.6(18)
C(3)-C(2)-C(5)-C(6)	115.5(6)
C(7)-C(2)-C(5)-C(6)	-129.5(6)
C(1)-C(2)-C(5)-Br(3)	1(3)
C(3)-C(2)-C(5)-Br(3)	-178.6(14)
C(6)-C(2)-C(5)-Br(3)	66.0(14)
C(7)-C(2)-C(5)-Br(3)	-63.5(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	68.1(6)
C(7)-C(5)-C(6)-C(2)	-36.7(5)
Br(3)-C(5)-C(6)-C(2)	-160.3(5)
C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	159.2(6)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	-65.7(6)
C(7)-C(2)-C(6)-C(5)	35.9(4)
C(4)-C(5)-C(7)-C(2)	-68.0(6)
C(6)-C(5)-C(7)-C(2)	36.3(5)
Br(3)-C(5)-C(7)-C(2)	161.0(5)
C(1)-C(2)-C(7)-C(5)	-159.1(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(5)	65.9(6)
C(6)-C(2)-C(7)-C(5)	-36.0(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.1.3 Röntgenstrukturdaten von 108a

Tab.30: Crystal data and structure refinement for 108a.

Identification code	c:\neubauer\petra\doro10
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₂ Br ₂ O
Formula weight	522.27
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.3446(13) Å alpha = 90 deg. b = 14.963(3) Å beta = 90 deg. c = 17.611(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2198.9(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.703 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	0.39 x 0.20 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.31 to 25.50 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	14660 / 4074 [R(int) = 0.0977]
Completeness to theta = 25.50	99.3 %
Max. and min. transmission	0.7560 and 0.3261
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4074 / 6 / 282
Goodness-of-fit on F ²	1.114
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0869, wR2 = 0.1989
R indices (all data)	R1 = 0.1071, wR2 = 0.2074
Absolute structure parameter	0.05(3)
Extinction coefficient	0.037(3)
Largest diff. peak and hole	0.612 and -0.706 e.Å ⁻³

Tab.31: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 108a. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	4031(14)	-2470(7)	2730(6)	36(3)
C(2)	3700(15)	-1766(7)	2096(6)	48(3)
C(3)	4540(30)	-860(9)	1990(9)	44(4)
C(3S)	3610(30)	-2046(13)	572(10)	44(4)
C(4)	3150(20)	-445(13)	1420(8)	37(4)
C(4S)	2650(30)	-1075(15)	597(11)	37(4)
C(5)	1653(17)	-1139(9)	1398(7)	58(3)
C(6)	1650(20)	-2069(11)	1167(10)	85(6)
C(7)	3272(16)	-2378(7)	1402(6)	54(4)
C(8)	3464(15)	-3331(7)	1736(6)	39(3)
C(9)	5271(17)	-3457(6)	1910(6)	45(3)
C(10)	6426(17)	-3959(8)	1543(7)	49(3)
C(11)	7978(19)	-3918(9)	1907(9)	63(4)
C(12)	8353(17)	-3366(9)	2521(8)	55(4)
C(13)	7098(16)	-2871(9)	2855(7)	48(3)
C(14)	5612(15)	-2918(7)	2553(6)	44(3)
C(16)	2130(30)	-1259(16)	2188(10)	146(12)
C(17)	3710(15)	-2148(8)	3546(5)	40(3)
C(18)	2642(17)	-2597(9)	4024(7)	53(3)
C(19)	2390(20)	-2298(10)	4769(7)	65(4)
C(20)	3100(19)	-1536(8)	5035(7)	53(4)
C(21)	4273(17)	-1096(8)	4569(7)	50(3)
C(22)	4524(17)	-1429(7)	3834(7)	51(3)
C(23)	2613(15)	-4098(8)	1400(6)	40(3)
C(24)	2400(20)	-4179(10)	609(7)	68(4)
C(25)	1650(19)	-4941(11)	349(9)	67(4)
C(26)	1087(17)	-5571(11)	790(9)	67(4)
C(27)	1401(17)	-5532(8)	1570(7)	53(3)
C(28)	2125(15)	-4791(7)	1854(6)	40(3)
Br(1)	-309(2)	-471(1)	1225(1)	58(1)

Br(2)	5128(3)	-2192(1)	663(1)	48(1)
Br(2S)	5879(4)	-1221(2)	1765(2)	48(1)
O(15)	2901(10)	-3150(5)	2529(4)	40(2)

Tab.32: Bond lengths [Å] and angles [deg] for 108a.

C(1)-O(15)	1.432(13)
C(1)-C(14)	1.512(16)
C(1)-C(17)	1.540(14)
C(1)-C(2)	1.559(15)
C(2)-C(16)	1.52(2)
C(2)-C(3)	1.538(17)
C(2)-C(7)	1.568(15)
C(3)-C(4)	1.65(2)
C(3S)-C(4S)	1.66(2)
C(4)-C(5)	1.63(2)
C(4)-C(16)	2.01(4)
C(5)-C(6)	1.45(2)
C(5)-C(16)	1.46(2)
C(5)-Br(1)	.943(14)
C(6)-C(7)	1.49(2)
C(7)-C(8)	1.552(15)
C(7)-Br(2)	2.042(11)
C(8)-C(23)	1.473(16)
C(8)-O(15)	1.498(12)
C(8)-C(9)	1.550(19)
C(9)-C(10)	1.384(17)
C(9)-C(14)	1.419(15)
C(10)-C(11)	1.45(2)
C(11)-C(12)	1.39(2)
C(12)-C(13)	1.411(19)
C(13)-C(14)	1.350(18)
C(17)-C(22)	1.370(16)
C(17)-C(18)	1.398(17)
C(18)-C(19)	1.402(17)
C(19)-C(20)	1.37(2)
C(20)-C(21)	1.438(19)
C(21)-C(22)	1.402(17)
C(23)-C(28)	1.372(15)
C(23)-C(24)	1.408(17)
C(24)-C(25)	1.38(2)

C(25)-C(26)	1.31(2)
C(26)-C(27)	1.399(19)
C(27)-C(28)	1.359(17)
O(15)-C(1)-C(14)	102.0(8)
O(15)-C(1)-C(17)	109.7(9)
C(14)-C(1)-C(17)	118.8(10)
O(15)-C(1)-C(2)	100.8(8)
C(14)-C(1)-C(2)	107.9(9)
C(17)-C(1)-C(2)	115.3(9)
C(16)-C(2)-C(3)	88.0(15)
C(16)-C(2)-C(1)	114.4(14)
C(3)-C(2)-C(1)	127.0(10)
C(16)-C(2)-C(7)	100.2(10)
C(3)-C(2)-C(7)	121.6(9)
C(1)-C(2)-C(7)	101.8(8)
C(2)-C(3)-C(4)	95.0(13)
C(5)-C(4)-C(3)	108.2(13)
C(5)-C(4)-C(16)	45.7(8)
C(3)-C(4)-C(16)	70.2(10)
C(6)-C(5)-C(16)	98.7(13)
C(6)-C(5)-C(4)	128.4(14)
C(16)-C(5)-C(4)	81.2(15)
C(6)-C(5)-Br(1)	116.6(11)
C(16)-C(5)-Br(1)	116.3(10)
C(4)-C(5)-Br(1)	108.9(10)
C(5)-C(6)-C(7)	102.6(12)
C(6)-C(7)-C(8)	119.0(12)
C(6)-C(7)-C(2)	104.0(9)
C(8)-C(7)-C(2)	102.5(8)
C(6)-C(7)-Br(2)	118.1(10)
C(8)-C(7)-Br(2)	106.8(8)
C(2)-C(7)-Br(2)	104.1(6)
C(23)-C(8)-O(15)	111.4(9)
C(23)-C(8)-C(9)	117.0(9)
O(15)-C(8)-C(9)	98.2(9)
C(23)-C(8)-C(7)	120.9(10)
O(15)-C(8)-C(7)	98.9(7)
C(9)-C(8)-C(7)	106.7(9)
C(10)-C(9)-C(14)	122.9(13)
C(10)-C(9)-C(8)	130.6(11)
C(14)-C(9)-C(8)	106.5(10)

C(9)-C(10)-C(11)	113.1(12)
C(12)-C(11)-C(10)	124.7(12)
C(11)-C(12)-C(13)	117.9(13)
C(14)-C(13)-C(12)	119.3(12)
C(13)-C(14)-C(9)	121.8(12)
C(13)-C(14)-C(1)	134.2(11)
C(9)-C(14)-C(1)	103.9(10)
C(5)-C(16)-C(2)	101.2(14)
C(5)-C(16)-C(4)	53.1(11)
C(2)-C(16)-C(4)	82.2(15)
C(22)-C(17)-C(18)	118.0(10)
C(22)-C(17)-C(1)	120.3(10)
C(18)-C(17)-C(1)	121.6(10)
C(17)-C(18)-C(19)	120.4(13)
C(20)-C(19)-C(18)	121.5(14)
C(19)-C(20)-C(21)	118.7(12)
C(22)-C(21)-C(20)	117.8(11)
C(17)-C(22)-C(21)	123.2(12)
C(28)-C(23)-C(24)	118.4(12)
C(28)-C(23)-C(8)	119.8(10)
C(24)-C(23)-C(8)	121.6(11)
C(25)-C(24)-C(23)	117.1(14)
C(26)-C(25)-C(24)	124.1(14)
C(25)-C(26)-C(27)	119.1(13)
C(28)-C(27)-C(26)	118.6(13)
C(27)-C(28)-C(23)	122.2(11)
C(1)-O(15)-C(8)	98.8(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.33: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 108a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	40(7)	37(6)	32(5)	6(4)	5(5)	-6(5)
C(2)	72(9)	26(5)	46(6)	-10(5)	-20(6)	0(6)
C(3)	92(14)	16(6)	23(6)	-5(5)	-14(8)	0(8)
C(3S)	92(14)	16(6)	23(6)	-5(5)	-14(8)	0(8)
C(4)	47(10)	47(9)	19(6)	-4(6)	-6(6)	5(8)
C(4S)	47(10)	47(9)	19(6)	-4(6)	-6(6)	5(8)
C(5)	54(9)	61(8)	59(8)	5(7)	11(6)	1(7)

C(6)	109(14)	76(10)	71(10)	-22(9)	-54(10)	28(10)
C(7)	101(12)	37(6)	25(6)	-6(5)	17(6)	10(7)
C(8)	59(8)	29(5)	29(5)	-3(4)	15(5)	-2(5)
C(9)	65(8)	24(5)	45(6)	5(4)	0(6)	-8(5)
C(10)	60(9)	36(7)	51(7)	-5(5)	23(6)	3(6)
C(11)	63(10)	42(7)	85(10)	-1(7)	13(8)	16(7)
C(12)	35(8)	53(8)	77(10)	23(7)	4(7)	-8(6)
C(13)	55(9)	52(7)	36(6)	16(5)	-2(6)	-6(6)
C(14)	50(9)	37(6)	44(6)	9(5)	8(6)	11(5)
C(16)	180(20)	171(19)	86(12)	-101(13)	-105(14)	144(19)
C(17)	50(8)	47(6)	22(5)	7(4)	5(4)	-3(6)
C(18)	55(9)	55(8)	48(7)	-8(6)	-2(6)	-10(6)
C(19)	108(13)	60(9)	29(6)	3(6)	-2(7)	0(8)
C(20)	89(11)	43(7)	28(6)	-4(5)	2(6)	-5(7)
C(21)	65(9)	32(6)	54(7)	-3(5)	-3(6)	10(6)
C(22)	68(9)	32(5)	54(6)	-6(5)	-4(7)	3(6)
C(23)	46(8)	45(6)	30(6)	-3(5)	9(5)	2(5)
C(24)	115(14)	53(8)	38(7)	-6(6)	-16(8)	4(8)
C(25)	69(11)	73(10)	58(8)	-24(8)	-15(8)	-3(9)
C(26)	49(9)	72(10)	79(10)	-49(9)	-8(7)	5(8)
C(27)	75(10)	34(6)	51(7)	-5(6)	17(6)	0(7)
C(28)	55(8)	28(5)	36(6)	15(4)	20(5)	1(5)
Br(1)	67(1)	67(1)	39(1)	8(1)	-4(1)	19(1)
Br(2)	64(1)	45(1)	34(1)	3(1)	10(1)	-2(1)
Br(2S)	64(1)	45(1)	34(1)	3(1)	10(1)	-2(1)
O(15)	58(6)	40(4)	23(4)	1(3)	9(3)	-1(4)

Tab.34: Torsion angles [deg] for 108a.

O(15)-C(1)-C(2)-C(16)	72.9(12)
C(14)-C(1)-C(2)-C(16)	179.4(11)
C(17)-C(1)-C(2)-C(16)	-45.1(15)
O(15)-C(1)-C(2)-C(3)	179.9(12)
C(14)-C(1)-C(2)-C(3)	-73.5(15)
C(17)-C(1)-C(2)-C(3)	61.9(17)

O(15)-C(1)-C(2)-C(7)	-34.2(9)
C(14)-C(1)-C(2)-C(7)	72.3(10)
C(17)-C(1)-C(2)-C(7)	-152.2(10)
C(16)-C(2)-C(3)-C(4)	-43.6(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-162.9(11)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	57.2(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	7.8(14)
C(2)-C(3)-C(4)-C(16)	33.7(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-59.1(19)
C(16)-C(4)-C(5)-C(6)	-94.1(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(16)	35.0(13)
C(3)-C(4)-C(5)-Br(1)	149.9(10)
C(16)-C(4)-C(5)-Br(1)	114.9(11)
C(16)-C(5)-C(6)-C(7)	-52.8(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	33(2)
Br(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.1(9)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	141.7(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	28.5(14)
C(5)-C(6)-C(7)-Br(2)	-86.2(13)
C(16)-C(2)-C(7)-C(6)	5.4(16)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-88.6(15)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	123.1(12)
C(16)-C(2)-C(7)-C(8)	-119.2(15)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	146.9(13)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-1.4(10)
C(16)-C(2)-C(7)-Br(2)	129.7(14)
C(3)-C(2)-C(7)-Br(2)	35.7(14)
C(1)-C(2)-C(7)-Br(2)	-112.5(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(23)	42.1(15)
C(2)-C(7)-C(8)-C(23)	156.2(10)
Br(2)-C(7)-C(8)-C(23)	-94.7(11)
C(6)-C(7)-C(8)-O(15)	-79.5(12)
C(2)-C(7)-C(8)-O(15)	34.5(10)
Br(2)-C(7)-C(8)-O(15)	143.7(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	179.2(10)
C(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-66.8(9)
Br(2)-C(7)-C(8)-C(9)	42.3(9)
C(23)-C(8)-C(9)-C(10)	32.4(16)
O(15)-C(8)-C(9)-C(10)	151.5(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-106.6(12)
C(23)-C(8)-C(9)-C(14)	-148.8(9)

O(15)-C(8)-C(9)-C(14)	-29.7(10)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	72.2(10)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	3.4(16)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-178.0(11)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-6.1(18)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	6(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.8(18)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.4(17)
C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	-177.2(11)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.9(16)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	-179.8(10)
C(10)-C(9)-C(14)-C(1)	177.3(10)
C(8)-C(9)-C(14)-C(1)	-1.6(10)
O(15)-C(1)-C(14)-C(13)	-147.7(12)
C(17)-C(1)-C(14)-C(13)	-27.0(19)
C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	106.6(14)
O(15)-C(1)-C(14)-C(9)	34.4(10)
C(17)-C(1)-C(14)-C(9)	155.2(9)
C(2)-C(1)-C(14)-C(9)	-71.2(10)
C(6)-C(5)-C(16)-C(2)	56.5(19)
C(4)-C(5)-C(16)-C(2)	-71.3(17)
Br(1)-C(5)-C(16)-C(2)	-178.0(11)
C(6)-C(5)-C(16)-C(4)	127.8(15)
Br(1)-C(5)-C(16)-C(4)	-106.7(13)
C(3)-C(2)-C(16)-C(5)	84.6(17)
C(1)-C(2)-C(16)-C(5)	-145.3(14)
C(7)-C(2)-C(16)-C(5)	-37.2(19)
C(3)-C(2)-C(16)-C(4)	34.7(9)
C(1)-C(2)-C(16)-C(4)	164.9(9)
C(7)-C(2)-C(16)-C(4)	-87.1(9)
C(3)-C(4)-C(16)-C(5)	-144.6(13)
C(5)-C(4)-C(16)-C(2)	110.3(11)
C(3)-C(4)-C(16)-C(2)	-34.3(9)
O(15)-C(1)-C(17)-C(22)	-172.6(10)
C(14)-C(1)-C(17)-C(22)	70.6(14)
C(2)-C(1)-C(17)-C(22)	-59.8(15)
O(15)-C(1)-C(17)-C(18)	10.0(16)
C(14)-C(1)-C(17)-C(18)	-106.7(14)
C(2)-C(1)-C(17)-C(18)	122.9(13)
C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	2(2)
C(1)-C(17)-C(18)-C(19)	179.1(12)

C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	4(2)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-7(2)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	6(2)
C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	-3.4(19)
C(1)-C(17)-C(22)-C(21)	179.2(11)
C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	-0.1(19)
O(15)-C(8)-C(23)-C(28)	-32.5(15)
C(9)-C(8)-C(23)-C(28)	79.3(14)
C(7)-C(8)-C(23)-C(28)	-147.9(11)
O(15)-C(8)-C(23)-C(24)	153.1(12)
C(9)-C(8)-C(23)-C(24)	-95.1(15)
C(7)-C(8)-C(23)-C(24)	37.7(18)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	3(2)
C(8)-C(23)-C(24)-C(25)	177.3(13)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	2(3)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-7(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	7(2)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-3(2)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-2(2)
C(8)-C(23)-C(28)-C(27)	-177.0(12)
C(14)-C(1)-O(15)-C(8)	-53.4(9)
C(17)-C(1)-O(15)-C(8)	179.8(9)
C(2)-C(1)-O(15)-C(8)	57.8(9)
C(23)-C(8)-O(15)-C(1)	173.6(10)
C(9)-C(8)-O(15)-C(1)	50.3(9)
C(7)-C(8)-O(15)-C(1)	-58.1(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.1.4 Röntgenstrukturdaten von 108b

Tab.35: Crystal data and structure refinement for 108b.

Identification code	c:\neubauer\petra\doro11
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₂ Br ₂ O
Formula weight	522.27
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c

Unit cell dimensions	a = 14.140(8) Å alpha = 90 deg. b = 10.525(3) Å beta = 112.88(3) deg. c = 15.645(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2145.0(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.617 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.796 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	0.48 x 0.40 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.56 to 25.24 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	4246 / 3886 [R(int) = 0.0256]
Completeness to theta = 25.24	99.9 %
Max. and min. transmission	0.5173 and 0.2630
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3886 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	1.138
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1049
R indices (all data)	R1 = 0.0719, wR2 = 0.1271
Extinction coefficient	0.0019(4)
Largest diff. peak and hole	0.766 and -0.599 e.Å ⁻³

Tab.36: Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for 108b. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2123(4)	1503(4)	-2275(3)	26(1)
C(2)	3320(4)	1500(4)	-1919(3)	27(1)
C(3)	3998(4)	432(4)	-1326(3)	33(1)
C(4)	5092(4)	896(5)	-1222(3)	34(1)
C(5)	4840(4)	2041(5)	-1912(3)	31(1)
C(6)	4540(4)	3256(5)	-1547(3)	32(1)
C(7)	3610(4)	2796(4)	-1364(3)	28(1)
C(8)	2528(4)	3431(4)	-1687(3)	26(1)
C(9)	2070(4)	3593(4)	-2742(3)	27(1)

C(10)	1938(4)	4640(5)	-3299(3)	34(1)
C(11)	1443(5)	4459(5)	-4253(4)	42(1)
C(12)	1133(4)	3262(5)	-4625(4)	41(1)
C(13)	1294(4)	2196(5)	-4053(3)	31(1)
C(14)	1760(3)	2383(4)	-3111(3)	25(1)
C(16)	3818(4)	1646(4)	-2646(3)	31(1)
C(17)	1624(4)	228(4)	-2358(3)	27(1)
C(18)	1718(4)	-649(4)	-2989(3)	31(1)
C(19)	1267(4)	-1837(5)	-3081(4)	36(1)
C(20)	729(4)	-2159(5)	-2542(4)	39(1)
C(21)	627(4)	-1291(5)	-1926(4)	39(1)
C(22)	1074(4)	-91(4)	-1828(3)	31(1)
C(23)	2394(4)	4563(4)	-1168(3)	28(1)
C(24)	1571(4)	4660(5)	-905(3)	34(1)
C(25)	1452(5)	5743(5)	-449(4)	42(1)
C(26)	2140(5)	6736(5)	-272(4)	44(1)
C(27)	2945(4)	6648(5)	-560(4)	43(1)
C(28)	3080(4)	5576(5)	-995(4)	38(1)
Br(1)	5935(1)	2338(1)	-2359(1)	41(1)
Br(2)	4055(1)	2600(1)	8(1)	38(1)
O(15)	1951(2)	2324(3)	-1595(2)	27(1)

Tab.37: Bond lengths [Å] and angles [deg] for 108b.

C(1)-O(15)	1.462(5)
C(1)-C(17)	1.498(6)
C(1)-C(14)	1.520(6)
C(1)-C(2)	1.562(7)
C(2)-C(3)	1.534(6)
C(2)-C(16)	1.560(6)
C(2)-C(7)	1.583(6)
C(3)-C(4)	1.569(7)
C(4)-C(5)	1.564(7)
C(5)-C(16)	1.513(7)
C(5)-C(6)	1.525(7)
C(5)-Br(1)	1.957(5)
C(6)-C(7)	1.529(7)

C(7)-C(8)	1.563(7)
C(7)-Br(2)	1.999(5)
C(8)-O(15)	1.461(5)
C(8)-C(23)	1.495(6)
C(8)-C(9)	1.530(6)
C(9)-C(10)	1.372(7)
C(9)-C(14)	1.397(6)
C(10)-C(11)	1.393(7)
C(11)-C(12)	1.385(7)
C(12)-C(13)	1.398(7)
C(13)-C(14)	1.374(7)
C(17)-C(22)	1.380(7)
C(17)-C(18)	1.395(7)
C(18)-C(19)	1.385(7)
C(19)-C(20)	1.379(7)
C(20)-C(21)	1.376(8)
C(21)-C(22)	1.394(7)
C(23)-C(24)	1.381(7)
C(23)-C(28)	1.394(7)
C(24)-C(25)	1.390(7)
C(25)-C(26)	1.380(8)
C(26)-C(27)	1.382(8)
C(27)-C(28)	1.369(7)
O(15)-C(1)-C(17)	112.7(4)
O(15)-C(1)-C(14)	99.8(3)
C(17)-C(1)-C(14)	118.8(4)
O(15)-C(1)-C(2)	101.8(3)
C(17)-C(1)-C(2)	116.0(4)
C(14)-C(1)-C(2)	105.3(4)
C(3)-C(2)-C(16)	99.2(4)
C(3)-C(2)-C(1)	123.6(4)
C(16)-C(2)-C(1)	118.2(4)
C(3)-C(2)-C(7)	109.4(4)
C(16)-C(2)-C(7)	102.8(4)
C(1)-C(2)-C(7)	102.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)	101.2(4)
C(5)-C(4)-C(3)	102.6(4)
C(16)-C(5)-C(6)	101.1(4)
C(16)-C(5)-C(4)	101.9(4)
C(6)-C(5)-C(4)	114.2(4)
C(16)-C(5)-Br(1)	115.3(3)

C(6)-C(5)-Br(1)	111.9(3)
C(4)-C(5)-Br(1)	111.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	100.9(4)
C(6)-C(7)-C(8)	127.6(4)
C(6)-C(7)-C(2)	103.2(4)
C(8)-C(7)-C(2)	100.3(4)
C(6)-C(7)-Br(2)	107.4(3)
C(8)-C(7)-Br(2)	104.6(3)
C(2)-C(7)-Br(2)	114.0(3)
O(15)-C(8)-C(23)	112.9(4)
O(15)-C(8)-C(9)	100.2(3)
C(23)-C(8)-C(9)	114.0(4)
O(15)-C(8)-C(7)	98.1(3)
C(23)-C(8)-C(7)	118.7(4)
C(9)-C(8)-C(7)	110.3(4)
C(10)-C(9)-C(14)	121.7(4)
C(10)-C(9)-C(8)	132.2(4)
C(14)-C(9)-C(8)	106.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)	117.3(5)
C(12)-C(11)-C(10)	121.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(5)
C(14)-C(13)-C(12)	117.6(5)
C(13)-C(14)-C(9)	121.1(4)
C(13)-C(14)-C(1)	134.1(4)
C(9)-C(14)-C(1)	104.6(4)
C(5)-C(16)-C(2)	92.4(4)
C(22)-C(17)-C(18)	119.7(4)
C(22)-C(17)-C(1)	121.5(4)
C(18)-C(17)-C(1)	118.8(4)
C(19)-C(18)-C(17)	120.2(5)
C(20)-C(19)-C(18)	120.0(5)
C(21)-C(20)-C(19)	119.9(5)
C(20)-C(21)-C(22)	120.7(5)
C(17)-C(22)-C(21)	119.5(5)
C(24)-C(23)-C(28)	119.2(4)
C(24)-C(23)-C(8)	121.3(4)
C(28)-C(23)-C(8)	119.4(5)
C(23)-C(24)-C(25)	119.9(5)
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(5)
C(25)-C(26)-C(27)	119.3(5)
C(28)-C(27)-C(26)	120.6(5)

C(27)-C(28)-C(23)	120.4(5)
C(8)-O(15)-C(1)	98.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.38: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 108b. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(3)	25(2)	25(2)	-1(2)	12(2)	1(2)
C(2)	32(3)	21(2)	26(2)	-1(2)	9(2)	-3(2)
C(3)	40(3)	20(2)	36(3)	5(2)	12(2)	3(2)
C(4)	34(3)	28(3)	36(3)	0(2)	7(2)	6(2)
C(5)	28(3)	33(3)	34(3)	4(2)	14(2)	5(2)
C(6)	29(3)	28(3)	36(3)	2(2)	9(2)	-2(2)
C(7)	34(3)	25(2)	23(2)	-2(2)	7(2)	1(2)
C(8)	26(3)	22(2)	30(2)	-1(2)	12(2)	-2(2)
C(9)	27(3)	24(2)	28(2)	-1(2)	10(2)	1(2)
C(10)	40(3)	25(2)	33(3)	2(2)	9(2)	-1(2)
C(11)	61(4)	27(3)	33(3)	8(2)	13(3)	-2(3)
C(12)	53(4)	37(3)	25(3)	2(2)	6(2)	-5(3)
C(13)	32(3)	26(2)	32(3)	-3(2)	8(2)	-1(2)
C(14)	22(2)	21(2)	33(2)	1(2)	13(2)	0(2)
C(16)	33(3)	25(2)	36(3)	3(2)	16(2)	0(2)
C(17)	29(3)	20(2)	31(2)	3(2)	9(2)	1(2)
C(18)	34(3)	24(2)	37(3)	1(2)	15(2)	2(2)
C(19)	41(3)	22(2)	39(3)	-4(2)	8(2)	-1(2)
C(20)	35(3)	22(2)	49(3)	5(2)	6(2)	-7(2)
C(21)	33(3)	37(3)	44(3)	12(2)	13(2)	-2(2)
C(22)	33(3)	26(2)	35(3)	3(2)	13(2)	1(2)
C(23)	37(3)	21(2)	24(2)	0(2)	8(2)	2(2)
C(24)	40(3)	29(3)	33(3)	0(2)	14(2)	2(2)
C(25)	55(4)	35(3)	43(3)	1(2)	25(3)	11(3)
C(26)	57(4)	29(3)	38(3)	-4(2)	10(3)	11(3)
C(27)	42(3)	31(3)	47(3)	-8(2)	8(3)	-3(2)
C(28)	36(3)	30(3)	39(3)	-4(2)	6(2)	-4(2)

Br(1)	32(1)	44(1)	54(1)	4(1)	22(1)	2(1)
Br(2)	46(1)	38(1)	27(1)	1(1)	9(1)	2(1)
O(15)	36(2)	20(2)	29(2)	-3(1)	18(2)	-3(1)

Tab.39: Torsion angles [deg] for 108b.

O(15)-C(1)-C(2)-C(3)	98.6(5)
C(17)-C(1)-C(2)-C(3)	-24.2(6)
C(14)-C(1)-C(2)-C(3)	-157.7(4)
O(15)-C(1)-C(2)-C(16)	-136.4(4)
C(17)-C(1)-C(2)-C(16)	100.8(5)
C(14)-C(1)-C(2)-C(16)	-32.7(5)
O(15)-C(1)-C(2)-C(7)	-24.7(4)
C(17)-C(1)-C(2)-C(7)	-147.5(4)
C(14)-C(1)-C(2)-C(7)	79.0(4)
C(16)-C(2)-C(3)-C(4)	44.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	177.4(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-62.7(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-9.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(16)	-30.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	77.4(5)
C(3)-C(4)-C(5)-Br(1)	-154.3(3)
C(16)-C(5)-C(6)-C(7)	50.1(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-58.5(5)
Br(1)-C(5)-C(6)-C(7)	173.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-130.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-15.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)-Br(2)	104.9(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	83.0(4)
C(16)-C(2)-C(7)-C(6)	-21.7(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-144.6(4)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-144.2(4)
C(16)-C(2)-C(7)-C(8)	111.1(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-11.8(4)
C(3)-C(2)-C(7)-Br(2)	-33.1(5)
C(16)-C(2)-C(7)-Br(2)	-137.8(3)
C(1)-C(2)-C(7)-Br(2)	99.3(4)
C(6)-C(7)-C(8)-O(15)	160.1(4)
C(2)-C(7)-C(8)-O(15)	44.5(4)
Br(2)-C(7)-C(8)-O(15)	-73.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(23)	-78.1(6)

C(2)-C(7)-C(8)-C(23)	166.3(4)
Br(2)-C(7)-C(8)-C(23)	48.0(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	56.1(6)
C(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-59.5(4)
Br(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.8(3)
O(15)-C(8)-C(9)-C(10)	151.5(5)
C(23)-C(8)-C(9)-C(10)	30.6(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-105.8(6)
O(15)-C(8)-C(9)-C(14)	-28.3(5)
C(23)-C(8)-C(9)-C(14)	-149.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	74.4(5)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	2.6(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-177.2(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.6(9)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.5(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.5(7)
C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	-175.8(5)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-1.1(8)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	178.7(4)
C(10)-C(9)-C(14)-C(1)	175.4(5)
C(8)-C(9)-C(14)-C(1)	-4.8(5)
O(15)-C(1)-C(14)-C(13)	-147.9(5)
C(17)-C(1)-C(14)-C(13)	-25.1(8)
C(2)-C(1)-C(14)-C(13)	106.8(6)
O(15)-C(1)-C(14)-C(9)	36.3(4)
C(17)-C(1)-C(14)-C(9)	159.0(4)
C(2)-C(1)-C(14)-C(9)	-69.0(4)
C(6)-C(5)-C(16)-C(2)	-61.5(4)
C(4)-C(5)-C(16)-C(2)	56.4(4)
Br(1)-C(5)-C(16)-C(2)	177.6(3)
C(3)-C(2)-C(16)-C(5)	-62.7(4)
C(1)-C(2)-C(16)-C(5)	161.1(4)
C(7)-C(2)-C(16)-C(5)	49.7(4)
O(15)-C(1)-C(17)-C(22)	-0.4(6)
C(14)-C(1)-C(17)-C(22)	-116.5(5)
C(2)-C(1)-C(17)-C(22)	116.4(5)
O(15)-C(1)-C(17)-C(18)	179.4(4)
C(14)-C(1)-C(17)-C(18)	63.3(6)
C(2)-C(1)-C(17)-C(18)	-63.7(6)
C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.3(7)

C(1)-C(17)-C(18)-C(19)	179.8(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.5(8)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.1(8)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.9(8)
C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	0.5(7)
C(1)-C(17)-C(22)-C(21)	-179.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	0.2(8)
O(15)-C(8)-C(23)-C(24)	-19.9(6)
C(9)-C(8)-C(23)-C(24)	93.6(5)
C(7)-C(8)-C(23)-C(24)	-133.8(5)
O(15)-C(8)-C(23)-C(28)	164.1(4)
C(9)-C(8)-C(23)-C(28)	-82.4(6)
C(7)-C(8)-C(23)-C(28)	50.1(6)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.9(7)
C(8)-C(23)-C(24)-C(25)	-178.0(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.3(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.6(8)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.8(8)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	1.2(8)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	0.7(7)
C(8)-C(23)-C(28)-C(27)	176.9(5)
C(23)-C(8)-O(15)-C(1)	171.9(4)
C(9)-C(8)-O(15)-C(1)	50.2(4)
C(7)-C(8)-O(15)-C(1)	-62.2(4)
C(17)-C(1)-O(15)-C(8)	179.5(4)
C(14)-C(1)-O(15)-C(8)	-53.5(4)
C(2)-C(1)-O(15)-C(8)	54.6(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.1.5 Röntgenstrukturdaten von 149

Tab.40: Crystal data and structure refinement for 149.

Identification code	doro13
Empirical formula	C13 H13 Br
Formula weight	249.14
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 6.1514(16) Å alpha = 90 deg. b = 15.048(3) Å beta = 102.28(3) deg. c = 11.742(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1062.0(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.558 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.826 mm ⁻¹
F(000)	504
Crystal size	0.64 x 0.56 x 0.28 mm
Theta range for data collection	2.23 to 25.25 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	6709 / 1916 [R(int) = 0.0393]
Completeness to theta = 25.25	99.5 %
Max. and min. transmission	0.4139 and 0.1933
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1916 / 0 / 151
Goodness-of-fit on F ²	0.986
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0734
R indices (all data)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0754
Largest diff. peak and hole	0.598 and -0.469 e.Å ⁻³

Tab.41: Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for 149. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4373(4)	2338(2)	4561(2)	24(1)
C(2)	6166(4)	2941(2)	5293(2)	30(1)
C(3)	7813(4)	2199(2)	5711(2)	29(1)
C(4)	6464(3)	1359(1)	5822(2)	22(1)
C(5)	7489(4)	1506(2)	4767(2)	30(1)
C(6)	5648(5)	1841(2)	3782(2)	31(1)
C(7)	4031(4)	1628(2)	5442(2)	27(1)
C(8)	7270(4)	682(1)	6742(2)	23(1)
C(9)	6070(4)	514(1)	7601(2)	28(1)

C(10)	6868(4)	-87(2)	8501(2)	34(1)
C(11)	8857(4)	-531(2)	8547(2)	35(1)
C(12)	10046(4)	-380(2)	7695(2)	37(1)
C(13)	9277(4)	227(2)	6802(2)	31(1)
Br	1724(1)	2955(1)	3754(1)	35(1)

Tab.42: Bond lengths [Å] and angles [deg] for 149.

C(1)-C(6)	1.522(3)
C(1)-C(7)	1.533(3)
C(1)-C(2)	1.541(3)
C(1)-Br	1.939(2)
C(2)-C(3)	1.517(3)
C(2)-H(2A)	0.95(3)
C(2)-H(2B)	1.02(3)
C(3)-C(5)	1.504(3)
C(3)-C(4)	1.533(3)
C(3)-H(3)	0.90(3)
C(4)-C(8)	1.491(3)
C(4)-C(5)	1.520(3)
C(4)-C(7)	1.523(3)
C(5)-C(6)	1.522(3)
C(5)-H(5)	0.97(3)
C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.94(3)
C(7)-H(7B)	1.05(3)
C(8)-C(9)	1.394(3)
C(8)-C(13)	1.400(3)
C(9)-C(10)	1.397(3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.386(4)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.377(4)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.395(3)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-H(13)	0.9500
C(6)-C(1)-C(7)	102.99(19)
C(6)-C(1)-C(2)	103.0(2)

C(7)-C(1)-C(2)	102.59(18)
C(6)-C(1)-Br	115.38(15)
C(7)-C(1)-Br	116.25(15)
C(2)-C(1)-Br	114.74(16)
C(3)-C(2)-C(1)	95.57(18)
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3(17)
C(1)-C(2)-H(2A)	113.4(17)
C(3)-C(2)-H(2B)	114.0(16)
C(1)-C(2)-H(2B)	110.7(17)
H(2A)-C(2)-H(2B)	111(2)
C(5)-C(3)-C(2)	107.31(19)
C(5)-C(3)-C(4)	60.08(15)
C(2)-C(3)-C(4)	107.33(19)
C(5)-C(3)-H(3)	120.5(17)
C(2)-C(3)-H(3)	122.6(17)
C(4)-C(3)-H(3)	122.7(17)
C(8)-C(4)-C(5)	123.93(19)
C(8)-C(4)-C(7)	123.24(19)
C(5)-C(4)-C(7)	105.95(18)
C(8)-C(4)-C(3)	121.51(18)
C(5)-C(4)-C(3)	59.02(16)
C(7)-C(4)-C(3)	105.78(18)
C(3)-C(5)-C(4)	60.90(15)
C(3)-C(5)-C(6)	106.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	107.27(19)
C(3)-C(5)-H(5)	120.3(16)
C(4)-C(5)-H(5)	124.9(16)
C(6)-C(5)-H(5)	121.2(16)
C(5)-C(6)-C(1)	95.81(18)
C(5)-C(6)-H(6A)	112.6
C(1)-C(6)-H(6A)	112.6
C(5)-C(6)-H(6B)	112.6
C(1)-C(6)-H(6B)	112.6
H(6A)-C(6)-H(6B)	110.1
C(4)-C(7)-C(1)	96.64(17)
C(4)-C(7)-H(7A)	109.9(18)
C(1)-C(7)-H(7A)	112.1(18)
C(4)-C(7)-H(7B)	110.4(14)
C(1)-C(7)-H(7B)	112.9(16)
H(7A)-C(7)-H(7B)	114(2)
C(9)-C(8)-C(13)	118.1(2)

C(9)-C(8)-C(4)	120.2(2)
C(13)-C(8)-C(4)	121.6(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(2)
C(8)-C(9)-H(9)	119.7
C(10)-C(9)-H(9)	119.7
C(11)-C(10)-C(9)	120.5(2)
C(11)-C(10)-H(10)	119.8
C(9)-C(10)-H(10)	119.8
C(12)-C(11)-C(10)	119.5(2)
C(12)-C(11)-H(11)	120.2
C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(12)-C(13)-C(8)	120.8(2)
C(12)-C(13)-H(13)	119.6
C(8)-C(13)-H(13)	119.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.43: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 149. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(1)	25(1)	24(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(2)	37(1)	22(1)	29(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)
C(3)	23(1)	29(1)	32(1)	7(1)	-2(1)	-6(1)
C(4)	21(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(5)	28(1)	38(1)	26(1)	4(1)	12(1)	9(1)
C(6)	36(1)	37(1)	22(1)	-1(1)	9(1)	3(1)
C(7)	21(1)	29(1)	31(1)	7(1)	6(1)	-1(1)
C(8)	24(1)	19(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	33(1)	22(1)	30(1)	-1(1)	12(1)	1(1)
C(10)	50(2)	26(1)	28(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
C(11)	46(1)	24(1)	31(1)	4(1)	-1(1)	1(1)
C(12)	32(1)	33(1)	44(1)	7(1)	3(1)	7(1)
C(13)	29(1)	30(1)	34(1)	4(1)	8(1)	2(1)
Br	27(1)	43(1)	34(1)	12(1)	4(1)	7(1)

Tab.44: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 149.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6760(50)	3362(19)	4840(20)	36(7)
H(2B)	5580(50)	3240(20)	5940(30)	40(7)
H(3)	9180(50)	2299(17)	6160(20)	28(6)
H(5)	8750(50)	1182(19)	4610(20)	40(7)
H(6A)	4770	1351	3344	38
H(6B)	6211	2239	3239	38
H(7A)	3180(50)	1140(20)	5080(30)	45(8)
H(7B)	3450(40)	1890(20)	6150(20)	38(8)
H(9)	4697	811	7575	33
H(10)	6040	-191	9085	41
H(11)	9397	-938	9161	42
H(12)	11399	-691	7716	44
H(13)	10125	333	6228	37

Tab.45: Torsion angles [deg] for 149.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-53.0(2)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	53.8(2)
Br-C(1)-C(2)-C(3)	-179.23(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	30.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-32.3(2)
C(5)-C(3)-C(4)-C(8)	113.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-146.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	100.4(2)
C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	-99.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	1.0(2)
C(2)-C(3)-C(5)-C(4)	-100.4(2)
C(2)-C(3)-C(5)-C(6)	0.3(3)
C(4)-C(3)-C(5)-C(6)	100.7(2)
C(8)-C(4)-C(5)-C(3)	-109.3(2)
C(7)-C(4)-C(5)-C(3)	99.11(19)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	150.6(2)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-100.1(2)
C(3)-C(5)-C(6)-C(1)	-31.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	32.2(2)

C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-53.2(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	53.2(2)
Br-C(1)-C(6)-C(5)	179.02(16)
C(8)-C(4)-C(7)-C(1)	177.69(19)
C(5)-C(4)-C(7)-C(1)	-30.5(2)
C(3)-C(4)-C(7)-C(1)	31.1(2)
C(6)-C(1)-C(7)-C(4)	53.1(2)
C(2)-C(1)-C(7)-C(4)	-53.7(2)
Br-C(1)-C(7)-C(4)	-179.70(14)
C(5)-C(4)-C(8)-C(9)	-172.0(2)
C(7)-C(4)-C(8)-C(9)	-25.2(3)
C(3)-C(4)-C(8)-C(9)	116.4(2)
C(5)-C(4)-C(8)-C(13)	10.8(3)
C(7)-C(4)-C(8)-C(13)	157.6(2)
C(3)-C(4)-C(8)-C(13)	-60.8(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.5(3)
C(4)-C(8)-C(9)-C(10)	-176.8(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.5(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.0(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.1(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.3(3)
C(4)-C(8)-C(13)-C(12)	177.6(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.46: Hydrogen bonds for 149 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

V.1.6 Röntgenstrukturdaten von 165

Tab.47: Crystal data and structure refinement for 165.

Identification code	doro8
Empirical formula	C ₈ H ₁₁ Br ₃
Formula weight	346.90
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c

Unit cell dimensions	a = 6.5047(16) Å alpha = 90 deg. b = 25.413(9) Å beta = 113.595(17) deg. c = 6.7361(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	1020.4(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.258 Mg/m ³
Absorption coefficient	11.799 mm ⁻¹
F(000)	656
Crystal size	0.91 x 0.57 x 0.30 mm
Theta range for data collection	1.60 to 25.25 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 30, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected / unique	2243 / 1754 [R(int) = 0.1142]
Completeness to theta = 25.25	94.9 %
Max. and min. transmission	0.1259 and 0.0330
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1754 / 0 / 61
Goodness-of-fit on F ²	1.104
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1818
R indices (all data)	R1 = 0.0905, wR2 = 0.2112
Extinction coefficient	0.0077(19)
Largest diff. peak and hole	2.488 and -2.010 e.Å ⁻³

Tab.48: Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for 165. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3241(17)	4196(5)	107(16)	22(2)
C(2)	3540(20)	4512(5)	2119(17)	27(2)
C(3)	4531(19)	4100(5)	3946(17)	26(2)
C(4)	4567(17)	3594(4)	2714(16)	19(2)
C(5)	6473(18)	3651(5)	1892(17)	22(2)
C(6)	5528(19)	4067(5)	50(18)	30(3)
C(7)	2452(17)	3662(4)	592(15)	21(2)
C(8)	4702(18)	3076(4)	3883(16)	20(2)
Br(1)	1156(2)	4520(1)	-2581(2)	32(1)

Br(2)	2145(2)	2972(1)	4661(2)	28(1)
Br(3)	7457(2)	3019(1)	6498(2)	27(1)

Tab.49: Bond lengths [Å] and angles [deg] for 165.

C(1)-C(2)	1.519(15)
C(1)-C(7)	1.533(16)
C(1)-C(6)	1.539(15)
C(1)-Br(1)	1.957(10)
C(2)-C(3)	1.547(16)
C(3)-C(4)	1.536(15)
C(4)-C(8)	1.517(15)
C(4)-C(7)	1.546(13)
C(4)-C(5)	1.554(14)
C(5)-C(6)	1.556(16)
C(8)-Br(2)	1.951(10)
C(8)-Br(3)	1.951(11)
C(2)-C(1)-C(7)	102.3(9)
C(2)-C(1)-C(6)	110.8(9)
C(7)-C(1)-C(6)	103.0(9)
C(2)-C(1)-Br(1)	113.4(8)
C(7)-C(1)-Br(1)	113.7(7)
C(6)-C(1)-Br(1)	112.7(7)
C(1)-C(2)-C(3)	102.5(10)
C(4)-C(3)-C(2)	103.2(9)
C(8)-C(4)-C(3)	117.1(8)
C(8)-C(4)-C(7)	115.0(9)
C(3)-C(4)-C(7)	101.8(9)
C(8)-C(4)-C(5)	112.2(9)
C(3)-C(4)-C(5)	107.5(9)
C(7)-C(4)-C(5)	101.6(8)
C(4)-C(5)-C(6)	103.4(9)
C(1)-C(6)-C(5)	101.7(9)
C(1)-C(7)-C(4)	92.7(8)
C(4)-C(8)-Br(2)	112.3(7)
C(4)-C(8)-Br(3)	112.0(7)
Br(2)-C(8)-Br(3)	108.7(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.50: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 165. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	35(1)	23(1)	33(1)	9(1)	9(1)	12(1)
Br(2)	22(1)	19(1)	43(1)	9(1)	13(1)	-1(1)
Br(3)	21(1)	23(1)	32(1)	9(1)	5(1)	2(1)

Tab.51: Torsion angles [deg] for 165.

C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	38.4(10)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-70.8(11)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	161.3(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.4(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-160.2(9)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-33.9(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	72.5(10)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	158.3(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-71.6(10)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	34.9(11)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	71.3(12)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-37.4(10)
Br(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-160.4(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.1(11)
C(2)-C(1)-C(7)-C(4)	-57.5(9)
C(6)-C(1)-C(7)-C(4)	57.5(9)
Br(1)-C(1)-C(7)-C(4)	179.8(7)
C(8)-C(4)-C(7)-C(1)	-177.1(9)
C(3)-C(4)-C(7)-C(1)	55.2(9)
C(5)-C(4)-C(7)-C(1)	-55.6(9)
C(3)-C(4)-C(8)-Br(2)	60.8(11)
C(7)-C(4)-C(8)-Br(2)	-58.7(10)
C(5)-C(4)-C(8)-Br(2)	-174.3(7)
C(3)-C(4)-C(8)-Br(3)	-61.9(11)
C(7)-C(4)-C(8)-Br(3)	178.6(7)
C(5)-C(4)-C(8)-Br(3)	63.1(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.1.7 Röntgenstrukturdaten von 179a

Tab.52: Crystal data and structure refinement for 179a.

Identification code	doro12
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₈ Br ₂ O
Formula weight	338.08
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.501(2) Å alpha = 102.67(3) deg. b = 9.393(3) Å beta = 104.95(3) deg. c = 10.443(3) Å gamma = 108.85(3) deg.
Volume	634.9(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.769 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.358 mm ⁻¹
F(000)	336
Crystal size	0.88 x 0.48 x 0.24 mm
Theta range for data collection	2.14 to 25.25 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	4724 / 2298 [R(int) = 0.0189]
Completeness to theta = 25.25	100.0 %
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.3106 and 0.0713
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2298 / 0 / 137
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0950
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1004
Extinction coefficient	0.0144(19)
Largest diff. peak and hole	1.821 and -0.938 e.Å ⁻³

Tab.53: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 179a. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5064(6)	2182(5)	6490(4)	25(1)
C(2)	6416(6)	3898(5)	6771(4)	29(1)
C(3)	7666(7)	4140(6)	5828(5)	39(1)
C(4)	9481(8)	5659(6)	6767(6)	47(1)
C(5)	9718(7)	5608(6)	8231(5)	36(1)
C(6)	3802(6)	1844(5)	7403(4)	21(1)
C(7)	2332(7)	2664(5)	7450(5)	30(1)
C(8)	1864(7)	2514(5)	8802(5)	31(1)
C(9)	3125(6)	1641(5)	9332(4)	24(1)
C(10)	5024(6)	2323(5)	8984(4)	27(1)
C(11)	2599(6)	42(5)	7049(4)	27(1)
C(12)	2169(7)	-99(5)	8401(5)	30(1)
Br(1)	3214(1)	1375(1)	4505(1)	35(1)
Br(2)	3637(1)	1882(1)	11320(1)	35(1)
O(1)	7884(5)	4445(4)	8158(3)	42(1)

Tab.54: Bond lengths [\AA] and angles [deg] for 179a

C(1)-C(2)	1.515(6)
C(1)-C(6)	1.520(5)
C(1)-Br(1)	1.986(4)
C(1)-H(1)	1.0000
C(2)-O(1)	1.436(5)
C(2)-C(3)	1.529(6)
C(2)-H(2)	1.0000
C(3)-C(4)	1.514(7)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.506(7)
C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-O(1)	1.424(5)
C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900

C(6)-C(7)	1.540(6)
C(6)-C(11)	1.544(6)
C(6)-C(10)	1.548(5)
C(7)-C(8)	1.565(6)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.518(6)
C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-C(12)	1.522(6)
C(9)-C(10)	1.533(5)
C(9)-Br(2)	1.958(4)
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-C(12)	1.550(6)
C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900
C(2)-C(1)-C(6)	118.2(3)
C(2)-C(1)-Br(1)	106.2(3)
C(6)-C(1)-Br(1)	108.3(3)
C(2)-C(1)-H(1)	107.9
C(6)-C(1)-H(1)	107.9
Br(1)-C(1)-H(1)	107.9
O(1)-C(2)-C(1)	106.6(3)
O(1)-C(2)-C(3)	104.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	115.2(4)
O(1)-C(2)-H(2)	110.1
C(1)-C(2)-H(2)	110.1
C(3)-C(2)-H(2)	110.1
C(4)-C(3)-C(2)	101.7(4)
C(4)-C(3)-H(3A)	111.4
C(2)-C(3)-H(3A)	111.4
C(4)-C(3)-H(3B)	111.4
C(2)-C(3)-H(3B)	111.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.3
C(5)-C(4)-C(3)	104.3(4)
C(5)-C(4)-H(4A)	110.9
C(3)-C(4)-H(4A)	110.9
C(5)-C(4)-H(4B)	110.9

C(3)-C(4)-H(4B)	110.9
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.9
O(1)-C(5)-C(4)	107.5(4)
O(1)-C(5)-H(5A)	110.2
C(4)-C(5)-H(5A)	110.2
O(1)-C(5)-H(5B)	110.2
C(4)-C(5)-H(5B)	110.2
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.5
C(1)-C(6)-C(7)	117.9(3)
C(1)-C(6)-C(11)	112.3(3)
C(7)-C(6)-C(11)	107.6(3)
C(1)-C(6)-C(10)	115.0(3)
C(7)-C(6)-C(10)	101.5(3)
C(11)-C(6)-C(10)	100.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)	103.3(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	111.1
C(8)-C(7)-H(7A)	111.1
C(6)-C(7)-H(7B)	111.1
C(8)-C(7)-H(7B)	111.1
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.1
C(9)-C(8)-C(7)	102.0(3)
C(9)-C(8)-H(8A)	111.4
C(7)-C(8)-H(8A)	111.4
C(9)-C(8)-H(8B)	111.4
C(7)-C(8)-H(8B)	111.4
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.2
C(8)-C(9)-C(12)	110.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	103.5(3)
C(12)-C(9)-C(10)	102.8(3)
C(8)-C(9)-Br(2)	112.7(3)
C(12)-C(9)-Br(2)	112.4(3)
C(10)-C(9)-Br(2)	114.5(3)
C(9)-C(10)-C(6)	92.9(3)
C(9)-C(10)-H(10A)	113.1
C(6)-C(10)-H(10A)	113.1
C(9)-C(10)-H(10B)	113.1
C(6)-C(10)-H(10B)	113.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	110.5
C(6)-C(11)-C(12)	104.3(3)
C(6)-C(11)-H(11A)	110.9
C(12)-C(11)-H(11A)	110.9

C(6)-C(11)-H(11B)	110.9
C(12)-C(11)-H(11B)	110.9
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.9
C(9)-C(12)-C(11)	101.5(3)
C(9)-C(12)-H(12A)	111.5
C(11)-C(12)-H(12A)	111.5
C(9)-C(12)-H(12B)	111.5
C(11)-C(12)-H(12B)	111.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.3
C(5)-O(1)-C(2)	109.4(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tab.55: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 179a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	20(2)	34(2)	18(2)	10(2)	7(2)	8(2)
C(2)	31(2)	33(2)	22(2)	11(2)	13(2)	9(2)
C(3)	42(3)	45(3)	29(2)	15(2)	23(2)	6(2)
C(4)	42(3)	46(3)	45(3)	16(2)	24(2)	1(2)
C(5)	26(2)	33(2)	42(3)	13(2)	16(2)	3(2)
C(6)	21(2)	28(2)	15(2)	8(2)	9(2)	7(2)
C(7)	38(2)	39(2)	27(2)	20(2)	19(2)	21(2)
C(8)	39(2)	37(2)	28(2)	15(2)	21(2)	20(2)
C(9)	25(2)	33(2)	16(2)	11(2)	11(2)	8(2)
C(10)	25(2)	30(2)	17(2)	8(2)	8(2)	2(2)
C(11)	27(2)	28(2)	24(2)	6(2)	12(2)	8(2)
C(12)	32(2)	29(2)	31(2)	13(2)	17(2)	9(2)
Br(1)	31(1)	49(1)	17(1)	8(1)	8(1)	8(1)
Br(2)	44(1)	46(1)	23(1)	17(1)	20(1)	18(1)
O(1)	35(2)	44(2)	23(2)	9(1)	8(1)	-11(2)

Tab.56: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 179a.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5927	1563	6572	30
H(2)	5606	4560	6722	34
H(3A)	8060	3238	5572	47
H(3B)	6927	4275	4961	47
H(4A)	10697	5681	6549	57
H(4B)	9241	6608	6654	57
H(5A)	10857	5315	8594	43
H(5B)	9991	6665	8868	43
H(7A)	1090	2114	6603	36
H(7B)	2967	3795	7524	36
H(8A)	2288	3575	9497	37
H(8B)	412	1889	8575	37
H(10A)	5940	1774	9172	32
H(10B)	5769	3490	9448	32
H(11A)	3401	-568	6828	33
H(11B)	1327	-358	6239	33
H(12A)	703	-578	8213	35
H(12B)	2814	-736	8823	35

Tab.57: Torsion angles [deg] for 179a.

C(6)-C(1)-C(2)-O(1)	63.7(5)
Br(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-174.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	178.9(4)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-59.3(4)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-35.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-152.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	30.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	-16.0(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	57.4(5)
Br(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-63.2(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(11)	-176.7(4)
Br(1)-C(1)-C(6)-C(11)	62.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(10)	-62.3(5)

Br(1)-C(1)-C(6)-C(10)	177.0(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-162.2(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	69.7(4)
C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	-35.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.1(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	-73.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	36.1(4)
C(7)-C(8)-C(9)-Br(2)	160.4(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	-56.6(4)
C(12)-C(9)-C(10)-C(6)	58.0(4)
Br(2)-C(9)-C(10)-C(6)	-179.7(3)
C(1)-C(6)-C(10)-C(9)	-176.2(3)
C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	55.4(4)
C(11)-C(6)-C(10)-C(9)	-55.2(4)
C(1)-C(6)-C(11)-C(12)	157.3(3)
C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	-71.4(4)
C(10)-C(6)-C(11)-C(12)	34.5(4)
C(8)-C(9)-C(12)-C(11)	71.9(4)
C(10)-C(9)-C(12)-C(11)	-37.9(4)
Br(2)-C(9)-C(12)-C(11)	-161.6(3)
C(6)-C(11)-C(12)-C(9)	1.6(4)
C(4)-C(5)-O(1)-C(2)	-7.0(5)
C(1)-C(2)-O(1)-C(5)	149.3(4)
C(3)-C(2)-O(1)-C(5)	27.0(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

V.2 Daten der DFT-Rechnungen

Die berechneten Moleküle^[71] dieser Arbeit sind im Folgenden unter Angabe des Verfahrens in Form der kartesischen Koordinaten aufgeführt. Die Nullpunktkorrekturen sind in Hartrees pro Teilchen, die Anzahl der imaginären Schwingungen sind in Klammern angegeben.

V.2.1 Bicyclo[2.1.1]hex-1-ylphenylcarben Singulett 151S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.230386 (Hartree/Particle) (0)

C	0.256227	-0.212768	3.619153
H	-0.480514	-0.153902	4.424894

H	1.230839	-0.425902	4.067451
C	-0.137201	-1.242661	2.521594
H	-1.106794	-1.715616	2.690206
H	0.606875	-2.032252	2.388628
C	0.287253	1.057364	2.761398
H	0.500029	2.003484	3.261743
C	-0.182442	-0.315848	1.286830
C	-0.998152	0.905599	1.908730
H	-1.940346	0.649485	2.396553
H	-1.132869	1.715368	1.189633
C	1.079654	0.601265	1.520465
H	1.172570	1.380768	0.762003
C	-0.385206	-0.344732	-1.190390
C	0.468204	0.235470	-3.803716
C	0.987137	-0.371092	-1.530792
C	-1.313423	-0.035444	-2.209358
C	-0.888342	0.300860	-3.483662
C	1.399490	-0.127588	-2.832399
H	1.717298	-0.624151	-0.770301
H	-2.368261	-0.063155	-1.958004
H	-1.612324	0.571493	-4.245281
H	2.452137	-0.191413	-3.089363
H	0.797749	0.454194	-4.814322
H	2.044221	0.113045	1.690982
C	-0.886634	-0.730665	0.099676

V.2.2 Übergangszustand TS152S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.245657 (Hartree/Particle) (1)

C	0.062982	0.200148	-3.536811
H	0.863399	-0.217810	-4.152065
H	-0.575056	0.813609	-4.178358
C	-0.717529	-0.897622	-2.756926
H	-0.297126	-1.899963	-2.849759

H	-1.779993	-0.944390	-3.011510
C	0.588785	0.985327	-2.329177
H	1.238456	1.841622	-2.517572
C	-0.559666	-0.365733	-1.339059
C	1.240891	-0.152922	-1.399878
H	1.828303	-0.879880	-1.952912
H	1.790099	0.327831	-0.595537
C	-0.678021	1.161725	-1.471507
H	-0.525964	1.678084	-0.525323
C	0.080842	-0.464712	1.037075
C	-0.140975	0.350155	3.738237
C	-1.173869	-0.249882	1.639343
C	1.219255	-0.280871	1.842937
C	1.109376	0.133826	3.162479
C	-1.280949	0.145082	2.966619
H	-2.074355	-0.418457	1.055022
H	2.203232	-0.484345	1.429313
H	2.009109	0.275357	3.753883
H	-2.264612	0.298924	3.400527
H	-0.224144	0.661424	4.773923
H	-1.548267	1.544225	-2.005957
C	0.141698	-0.997227	-0.323945

V.2.3 2-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en Singulett 153S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.231744 (Hartree/Particle) (0)

C	0.777672	0.139133	2.654665
H	1.446466	0.306484	3.506125
C	-0.843749	-0.575396	1.394849
C	-0.315196	-0.919545	2.785914
H	-1.041579	-0.729964	3.580743
H	0.063899	-1.940532	2.872556
C	0.219936	-0.636341	0.517527
C	1.470355	-0.447619	1.384325

H	2.045936	-1.349386	1.631818
H	2.157936	0.246976	0.893089
C	0.140053	-0.333976	-0.897313
C	-0.113832	0.259195	-3.641930
C	1.240480	0.117198	-1.649667
C	-1.081164	-0.520455	-1.575969
C	-1.210023	-0.209339	-2.920529
C	1.112299	0.410873	-2.999811
H	2.205145	0.246923	-1.172237
H	-1.917313	-0.939113	-1.025585
H	-2.164028	-0.355157	-3.417226
H	1.975700	0.761663	-3.556186
H	-0.209353	0.484781	-4.698817
C	-1.399840	0.826068	1.565888
H	-1.579252	1.350732	0.627709
H	-2.298227	0.883980	2.185977
C	-0.114441	1.392897	2.320765
H	-0.392177	1.900695	3.249473
H	0.411552	2.115756	1.690276

V.2.4 Übergangszustand TS154S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.243346 (Hartree/Particle) (1)

C	0.612549	-0.352134	2.761598
H	1.197011	-0.700676	3.615704
C	-1.275340	-0.298202	1.296388
C	-0.856428	-0.798827	2.682554
H	-1.478211	-0.406041	3.492896
H	-0.950920	-1.892042	2.691207
C	-0.081089	-0.366256	0.553804
C	1.109797	-0.812471	1.387301
H	1.194043	-1.905608	1.333800
H	2.069026	-0.381805	1.088214
C	-0.011502	-0.179296	-0.912639
C	0.038511	0.128882	-3.694663

C	1.205227	-0.064263	-1.595049
C	-1.203834	-0.149134	-1.648030
C	-1.177973	0.010148	-3.026181
C	1.229569	0.089363	-2.976472
H	2.141501	-0.093636	-1.048422
H	-2.131659	-0.258691	-1.096360
H	-2.108225	0.030073	-3.584737
H	2.179536	0.177049	-3.493464
H	0.058573	0.243990	-4.773654
C	-0.476427	1.332611	1.464297
H	-0.120365	1.883751	0.596494
H	-1.440446	1.748379	1.747052
C	0.515824	1.174933	2.622808
H	0.130355	1.635710	3.536465
H	1.486475	1.627434	2.400502

V.2.5 1-Phenylbicyclo[2.2.1]heptyliden 155S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.230570 (Hartree/Particle) (0)

C	-0.058231	1.334961	-1.325646
H	0.923853	1.822209	-1.442338
H	-0.623667	1.958712	-0.632963
C	-0.722490	1.022583	-2.673171
H	-0.290290	1.597877	-3.496031
H	-1.795989	1.229754	-2.643530
C	0.113619	-0.108226	-0.609680
C	-0.460895	-0.485914	-2.789377
H	-0.921042	-0.976675	-3.648415
C	1.065696	-0.635700	-2.657532
H	1.670049	-0.193530	-3.455018
H	1.347683	-1.702519	-2.610901
C	-0.895322	-0.965567	-1.406156
H	-1.942246	-0.740014	-1.186520

H	-0.724340	-2.033639	-1.238720
C	1.424080	-0.165361	-1.274768
C	0.047414	-0.072559	0.893811
C	-0.062916	0.024039	3.697138
C	-1.175131	-0.162523	1.565892
C	1.214428	0.065105	1.649781
C	1.159244	0.113687	3.038148
C	-1.230985	-0.115016	2.954997
H	-2.097169	-0.272914	1.003948
H	2.160039	0.126760	1.122322
H	2.077037	0.217675	3.608442
H	-2.189854	-0.189744	3.458153
H	-0.105128	0.058996	4.780951

V.2.6 Übergangszustand TS156S

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.229547 (Hartree/Particle) (1)

C	0.095179	1.279172	-1.357527
H	1.209238	1.445007	-1.585705
H	-0.130459	2.102874	-0.683396
C	-0.698319	1.054700	-2.639093
H	-0.310685	1.627182	-3.486290
H	-1.752476	1.314569	-2.502176
C	0.081187	-0.112569	-0.601535
C	-0.516194	-0.464063	-2.782936
H	-1.016962	-0.921134	-3.637379
C	1.006670	-0.673486	-2.681146
H	1.595387	-0.242637	-3.495877
H	1.254006	-1.743918	-2.636963
C	-0.947834	-0.937122	-1.395000
H	-1.987290	-0.685617	-1.167078
H	-0.805010	-2.010258	-1.235898
C	1.390209	-0.151078	-1.302880
C	0.029874	-0.072083	0.898712
C	-0.050431	0.027747	3.702921

C	-1.189879	-0.101022	1.581500
C	1.208973	0.005485	1.644454
C	1.168907	0.055721	3.033346
C	-1.230633	-0.051443	2.970909
H	-2.120663	-0.163971	1.026817
H	2.151789	0.019221	1.108223
H	2.095795	0.111886	3.595631
H	-2.187533	-0.077170	3.482671
H	-0.081387	0.064199	4.787065

V.2.7 1-Phenyltricyclan 157

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.233864 (Hartree/Particle) (0)

C	0.000000	0.754300	2.762159
H	-0.000142	1.466177	3.587887
C	1.196527	-0.214190	2.691712
H	1.263369	-0.864756	3.569977
H	2.151669	0.307140	2.569647
C	0.758625	-0.955038	1.439566
H	1.319941	-1.771051	1.002224
C	0.000000	0.030908	0.571957
C	-1.196490	-0.214417	2.691706
H	-2.151731	0.306730	2.569635
H	-1.263213	-0.864996	3.569971
C	-0.758441	-0.955181	1.439563
H	-1.319603	-1.771298	1.002214
C	-0.000126	1.351286	1.344371
H	0.889218	1.954928	1.135235
H	-0.889581	1.954764	1.135231
C	0.000000	-0.001987	-0.915275
C	0.000000	0.025516	-3.722985
C	-1.200140	0.005480	-1.631877
C	1.200142	0.005488	-1.631884
C	1.202201	0.018575	-3.022480
C	-1.202209	0.018567	-3.022471

H	-2.140060	-0.003734	-1.088263
H	2.140065	-0.003716	-1.088277
H	2.144747	0.020551	-3.560898
H	-2.144758	0.020536	-3.560883
H	0.000000	0.032889	-4.808078

V.2.8 Bicyclo[2.1.1]hex-1-ylphenylcarben Triplett 151T

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.229344 (Hartree/Particle) (0)

C	0.099988	0.777756	3.591379
C	0.523454	-0.646076	3.182966
C	-0.725110	-1.148643	2.411500
C	-0.306800	-0.030823	1.383216
C	-0.529696	1.251467	2.243070
C	1.176998	-0.409930	1.795569
C	-0.789003	-0.034112	0.022182
C	-0.368008	-0.003963	-1.302836
C	0.442626	0.051557	-4.020315
C	1.011691	0.106561	-1.668234
C	-1.317769	-0.080593	-2.367463
C	-0.913676	-0.053054	-3.689183
C	1.394201	0.131202	-2.997852
H	-0.621283	0.773008	4.412257
H	0.952384	1.391076	3.893920
H	1.010424	-1.261859	3.938619
H	-1.705200	-1.050228	2.885501
H	-0.599162	-2.148344	1.994263
H	-1.591521	1.491243	2.326104
H	-0.019547	2.114073	1.809614
H	1.509082	-1.331385	1.316148
H	1.937741	0.370224	1.706516
H	1.760372	0.173458	-0.888842
H	-2.368689	-0.162767	-2.116032
H	-1.657463	-0.113774	-4.476382

H	2.446806	0.215070	-3.247253
H	0.752678	0.072102	-5.058431

V.2.9 Übergangszustand TS152T

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.243471 (Hartree/Particle) (1)

C	0.083252	0.103804	-	3.604204
H	0.959031	-0.205498		-4.181169
H	-0.640305	0.543627		-4.295468
C	-0.526232	-1.069210		-2.759393
H	0.065506	-1.986510		-2.796327
H	-1.548663	-1.317016		-3.062765
C	0.439014	1.064719		-2.462145
H	0.923010	2.009785		-2.736531
C	-0.496798	-0.438504		-1.385828
C	1.208121	0.141027		-1.427474
H	1.919601	-0.546846		-1.879286
H	1.662098	0.752186		-0.640733
C	-0.838329	1.045991		-1.608215
H	-0.788852	1.639699		-0.695557
C	0.106727	-0.446281		1.098516
C	-0.161239	0.318808		3.805030
C	-1.171656	-0.230749		1.679748
C	1.244125	-0.271417		1.931042
C	1.104389	0.107366		3.255337
C	-1.297265	0.141225		3.003436
H	-2.056107	-0.377025		1.066420
H	2.230928	-0.457494		1.516998
H	1.988516	0.237674		3.872106
H	-2.285557	0.292096		3.427483
H	-0.265165	0.611981		4.844017
H	-1.769161	1.233537		-2.148745
C	0.240077	-0.871811		-0.240924

V.2.10 2-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en Triplett 153T

b3pw91 6-311G(d,p)

Zero-point correction = 0.230300 (Hartree/Particle) (0)

C		0.845619	0.285301	-2.678852
H		1.598205	0.586484	-3.409661
C		-0.939607	0.375734	-1.377006
C		-0.299380	1.308153	-2.404568
H	-	0.924116	1.499393	-3.280307
H		0.056021	2.252423	-1.988126
C		0.153999	0.147466	-0.389865
C		1.412583	0.071422	-1.247428
H		2.117318	0.871844	-0.981926
H		1.955595	-0.876680	-1.148651
C		0.066844	0.061732	1.012454
C		-0.126341	-0.096580	3.834604
C		1.218765	-0.148231	1.825064
C		-1.186638	0.186896	1.680191
C		-1.273126	0.110389	3.058229
C		1.115954	-0.224185	3.203163
H		2.189915	-0.248145	1.354080
H		-2.077375	0.347053	1.083155
H		-2.239402	0.210637	3.540978
H		2.008597	-0.383831	3.798594
H		-0.199947	-0.158490	4.914084
C		-1.246946	-0.890249	-2.175987
H		-1.375836	-1.767570	-1.541507
H		-2.151539	-0.768614	-2.778889
C		0.036914	-0.975961	-3.088610
H		-0.230951	-0.939284	-4.147542
H		0.601676	-1.896536	-2.922622

VI Literaturverzeichnis

- ¹ J. Brecht, J. Houben, P. Levy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1902**, 35, 128.
- ² J. Brecht, *Liebigs Ann. Chem.*, **1924**, 437, 1-13.
- ³ V. Prelog, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 420.
- ⁴ J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5966.
- ⁵ J. A. Marshall, H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5965.
- ⁶ M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2325.
- ⁷ K. C. Nicolaou, J. Jung, W. H. Yoon, K. C. Fong, H.-S. Choi, Y. He, Y.-L. Zong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2183-2189.
- ⁸ T. Fukuyama, N. Waizumi, T. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7825-7826.
- ⁹ P. M. Warner, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1067-1093.
- ¹⁰ R. A. Moss, M. E. Fatina, R. C. Munjal, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1277.
- ¹¹ M. Jones, jr., R. A. Moss et al., *Carbenes*, Vol. 1, New York, Wiley-Interscience, **1973**
- ¹² R. Sigrist, M. Rey, A. S. Dreiding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 944.
- ¹³ P. E. Eaton, K. L. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5285-5286.
- ¹⁴ P. E. Eaton, A. J. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4055-4057.
- ¹⁵ P. E. Eaton, R. B. Appell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4055-4057.
- ¹⁶ W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1891-1900.
- ¹⁷ O. Jarosch, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, **1998**
- ¹⁸ T. Ströter, O. Jarosch, G. Szeimies, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1422-1431.
- ¹⁹ U. H. F. Bunz, *Dissertation*, Universität München, **1990**
- ²⁰ W. Herpich, *Dissertation*, Universität München, **1993**
- ²¹ T. Ströter, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, **1997**
- ²² A. D. Wolf, M. Jones, jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8209-8210.
- ²³ R. T. Ruck, M. Jones, jr., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4433-4436.
- ²⁴ M. S. Platz, E. I. Tae, C. Ventre, Z. Zhu, I. Likhovorik, F. Ford, E. Tippmann, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 3803-3807.
- ²⁵ J. Michl, J. G. Radziszewski, J. W. Downing, C. Wentrup, P. Kaszynski, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7996.
- ²⁶ J. Michl, J. G. Radziszewski, J. W. Downing, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 594.

- ²⁷ J. Michl, J. G. Radziszewski, J. W. Downing, C. Wentrup, P. Kaszynski, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, J. *Am. Chem. Soc.*, **1984**, 107, 2799.
- ²⁸ J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 397.
- ²⁹ C. Siedschlag, *Diplomarbeit*, Universität München, **1994**
- ³⁰ K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2194-2216.
- ³¹ K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 3099.
- ³² P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5225.
- ³³ K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 83, 3638-3641.
- ³⁴ R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 13, 4936-4944.
- ³⁵ J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 21, 1795-1798.
- ³⁶ P. M. Warner, B.-L. Chen, E. Wada, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4795-4797.
- ³⁷ *Merck-Index*, 12, 4761.
- ³⁸ G. A. Molander, J. A. Mckie, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4112-4120.
- ³⁹ N. L. Allinger, L. A. Tushaus, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 1945-1951.
- ⁴⁰ E. W. Della, J. Tsanaktisidis, *Aust. J. Chem.*, **1985**, 38, 1705-1718.
- ⁴¹ G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **1967**, 1, 15-27.
- ⁴² G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **1972**, 12, 557-570.
- ⁴³ D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweitzer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5403.
- ⁴⁴ D. Seebach, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1685.
- ⁴⁵ D. Seebach, *Angew. Chem.*, **1988**, 27, 1624.
- ⁴⁶ E. Juaristi, A. K. Beek, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, *Synthesis*, **1993**, 1283.
- ⁴⁷ R. Stroh, A. Roedig, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, V/3, V/4 (Halogenverbindungen), Stuttgart, Georg Thieme Verlag, **1991**
- ⁴⁸ R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies, U. Bunz, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 418-420.
- ⁴⁹ D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta*, **1990**, 23, 3.
- ⁵⁰ D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3901.
- ⁵¹ K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in total synthesis*, Weinheim 1996, VCH-Verlag,
- ⁵² C. V. Wilson, *Org. React.*, 9, **1957** 332.
- ⁵³ P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4593-4594.
- ⁵⁴ D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 4155-4156.
- ⁵⁵ R. W. Hoffmann, P. Bovicelli, *Synthesis*, **1990**, 657-659.
- ⁵⁶ R. Keese, E.-P. Krebs, *Angew. Chem.*, **1971**, 7, 254-265.

- ⁵⁷ R. Keese, E. Stamm, L. Walder, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, 61, 1545-1548.
- ⁵⁸ E. Kohl, T. Ströter, C. Siedschlag, K. Polborn, G. Szeimies, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3057.
- ⁵⁹ T. J. Barton, M. H. Yeh, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 51, 6421-6424.
- ⁶⁰ H. M. Sulzbach, M. S. Platz, H. F. Schaefer III, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5682-5689.
- ⁶¹ W. Schoeller, *Houben-Weyl*, E19b, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, **1991**
- ⁶² W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga*, Weinheim, Verlag Chemie, **1969**
- ⁶³ D. Swern, A. J. Mancuso, S.-L. Huang, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2480-2482.
- ⁶⁴ A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Angew. Chem.*, **2001**, 113/4, 671-701.
- ⁶⁵ H. H. Grootveld, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 542-543.
- ⁶⁶ C. M. Geise, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5861-5865.
- ⁶⁷ E. Kohl, *Diplomarbeit*, Universität München, **1995**
- ⁶⁸ W. Kirmse, R. Lelgemann, K. Friedrich, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 1853-1863.
- ⁶⁹ H. Günter, *NMR-Spektroskopie*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, **1994**
- ⁷⁰ D. H. R. Barton, *Org. Synth.*, Vol. 75, 124-128.
- ⁷¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Pittsburgh PA, 1998, Gaussian, Inc.,
- ⁷², Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Leipzig, J. A. Barth, 1993